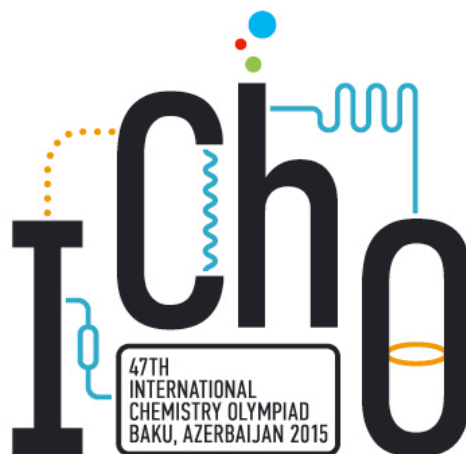




Life is a huge lab

47. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna w Baku (Azerbejdżan)

Marek ORLIK
Aleksandra MISICKA-KĘSIK

ZADANIA TEORETYCZNE

Stale fizyczne, jednostki, wzory i równania

Uniwersalna stała gazowa	$R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ciśnienie standardowe	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg}$
Ciśnienie atmosferyczne	$1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
Zero skali Celsjusza	$273,15 \text{ K}$

Odwracalny proces adiabatyczny dla gazu doskonałego	$pV^{1+R/C_V} = \text{const}$
Praca wykonana nad gazem doskonałym w procesie adiabatycznym	$W = nC_V(T_2 - T_1)$
Zależność energii wewnętrznej od temperatury	$U(T_2) = U(T_1) + C_V(T_2 - T_1)$
Zależność między molową izobaryczną i izochoryczną pojemnością cieplną gazu doskonałego.	$C_p = C_V + R$

Entalpia swobodna (energia Gibbsa)	$G = H - TS$
Zależność między stałą równowagi i standardową energią Gibbsa	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$
Zależność między energią Gibbsa reakcji a stężeniem lub ciśnieniem	$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reag}}},$ $a = c / (1 \text{ mol/L}) \text{ dla substancji w roztworze; } a = p / (1 \text{ bar}) \text{ dla gazów}$
Zmiana energii Gibbsa w czasie, na jednostkę objętości, dla układu z dwiema reakcjami chemicznymi 1 i 2 o szybkościach r_1 i r_2	$\frac{\Delta G_{\text{Syst}}}{\Delta t} = \Delta G_1 r_1 + \Delta G_2 r_2$

Zadanie1. Nowe i stare czynniki chłodnicze

W ciągu ostatniego stulecia problem wyboru czynnika chłodniczego do układów chłodzących i systemów klimatyzacji stał się przedmiotem badań naukowców i technologów. Uważa się, że opracowane w tym czasie czynniki chłodnicze można podzielić na cztery generacje. Amoniak, uznawany za czynnik pierwszej generacji, stosowany był w większości najstarszych jednostek chłodniczych. Został on później zastąpiony przez chlorofluorokarby (CFCs) – pochodne metanu i etanu, w których atomy wodoru zostały zastąpione atomami fluoru i chloru.

W Baku, w fabryce "Bakkonditsioner", rozpoczęto pierwszą w Związku Radzieckim seryjną produkcję domowych klimatyzatorów



Pierwszy klimatyzator z fabryki w Baku w sklepie z pamiątkami na Starym Mieście ("Icheri Sheher")

BK-1500. Stosowano w nich czynnik chłodniczy drugiej generacji - chlorodifluoromethane CHF_2Cl . Tematem tego zadania jest porównanie różnych czynników chłodniczych od strony ich właściwości termodynamicznych.

Termodynamiczne właściwości różnych czynników chłodniczych

Czynnik chłodniczy	"Generacja"	$\Delta H_{\text{par}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (w 280 K)	$C_{v(\text{gaz})} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
NH_3	1	21,3	26,7
CHF_2Cl	2	20,0	48,8
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	3	22,1	79

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	4	19,1	120
------------------------------------	---	------	-----

Rozważ modelowy (diagram 1) cykl chłodniczy złożony z 4 etapów, pokazanych schematycznie na poniższym rysunku w układzie współrzędnych – ciśnienie (p) – energia wewnętrzna (U).

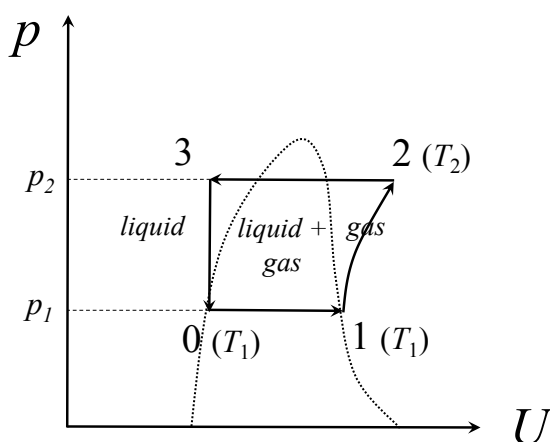


Diagram1. Modelowy cykl chłodniczy. Linia przerywana oznacza granice faz

W pierwszym etapie cyklu (linia 0-1 na diagramie 1), ciekła substancja chłodnicza wrze pod stałym ciśnieniem p_1 w temperaturze T_1 (temperaturze wrzenia) aż do całkowitego odparowania. Na tym etapie jednostka chłodząca pochłania ciepło z otaczających obiektów. W drugim etapie czynnik chłodniczy ulega odwracalnej adiabatycznej kompresji i ogrzewa się do temperatury T_2 (linia 1-2). Następnie skompresowany czynnik chłodniczy jest schładzany w chłodnicy pod stałym ciśnieniem p_2 (linia 2-3), po czym powraca do stanu początkowego (linia 3-0).

Niech w taki cykl zaangażowany będzie 1 mol czynnika chłodniczego, który początkowo (punkt 0) jest całkowicie ciekły, $T_1 = 280 \text{ K}$, $T_2 = 380 \text{ K}$. Załóż, że pary każdego czynnika chłodniczego zachowują się jak gaz doskonały. Termodynamiczne właściwości czynników chłodniczych zestawione są w tabeli powyżej.

1.1. Dla każdego z czynników chłodniczych – amoniaku i chlorodifluorometanu, oblicz ilość ciepła Q pochłoniętego przez jednostkę chłodzącą w trakcie wymiany ciepła (linia 0-1) i pracę W potrzebną do adiabatycznej kompresji jego par (linia 1-2).

1.2. Która(-e) wielkość(-ci) pozostaje(-ą) stała(-e) w etapie adiabatycznej kompresji? Wskaż właściwą(-e) odpowiedź (-zi) zakreślając ją (je) kółkiem (-ami).

U H S G V

Dla porównania wydajności energetycznej cykli chłodniczych o różnych parametrach i dla różnych czynników chłodniczych stosuje się współczynnik wydajności chłodniczej (ang. *the coefficient of performance*, COP) zdefiniowany jako stosunek ilości ciepła usuniętego z chłodzonego układu do wartości pracy kompresora: $COP = Q/W$.

1.3. Oblicz wartości *COP* charakteryzujące rozważany cykl - dla amoniaku i dla chlorodifluorometanu.

2.1. Dlaczego amoniak został zamieniony na CFCs w domowych układach chłodzących? (Wybierz tylko jedną odpowiedź)

- a) dla zwiększenia wydajności energetycznej cykli chłodzących
- b) ponieważ gęstość amoniaku jest mniejsza od gęstości powietrza w tych samych warunkach
- c) z uwagi na bezpieczeństwo użytkownika

Poszukiwania zamiennika CFCs jako czynników chłodniczych rozpoczęły się, gdy wykazano, że ich stosowanie może wywołać nieodwracalne zniszczenie ochronnej warstwy ozonowej w atmosferze. Pojawiła się trzecia, przyjazna dla ozonu, generacja czynników chłodniczych. Jej typowymi przedstawicielami są fluoroalkany.

2.2. Jaka jest przyczyna niszczenia warstwy ozonowej przez CFC ? (wybierz tylko jedną możliwość)

- a) cząsteczka ozonu łatwo przylacza się do wiązania C–F
- b) wiązanie C–F łatwo ulega rozerwaniu pod wpływem promieniowania, co prowadzi do wytworzenia wolnych rodników
- c) cząsteczka ozonu ulega łatwo addycji do wiązania C–Cl
- d) wiązanie C–Cl łatwo ulega rozerwaniu pod wpływem promieniowania, co prowadzi do wytworzenia wolnych rodników

Jednak, zgodnie z protokołem z Kyoto z 1997 r., także fluoroalkany musiały zostać zastąpione przez inne substancje, ponieważ gromadzą się w atmosferze i szybko pochłaniają promieniowanie podczerwone, wywołując wzrost temperatury atmosfery (efekt cieplarniany). Zaproponowano wtedy czynniki chłodnicze czwartej generacji, takie jak 2,3,3,3-tetrafluoropropen $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, które zaczynają być obecnie stosowane.

2.3. Dlaczego związek ten wywołuje słabszy efekt cieplarniany niż fluoroalkany? (Wybierz tylko jedną możliwość)

- a) jest bardziej reaktywny i łatwiej ulega rozkładowi
- b) łatwo reaguje z ozonem
- c) jest lepiej rozpuszczalny w wodzie

2. Oblicz wartości *COP* dla rozważanego powyżej cyklu chłodniczego, dla dwóch czynników chłodniczych trzeciej i czwartej generacji - $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ and $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$. Czy wydajność energetyczna jest dla nich lepsza niż dla CHF_2Cl ? Podaj odpowiedzi: “Tak” lub “Nie”.

W przeciwieństwie do urządzeń gospodarstwa domowego, przemysłowe systemy chłodnicze nadal często stosują amoniak. Nie przyczynia się on do efektu cieplarnianego ani nie niszczy warstwy ozonowej. Instalacje przemysłowe mogą mieć jednak ogromne rozmiary i być bardzo kosztowne. Przed ich skonstruowaniem powinny być dokładnie wymodelowane z uwzględnieniem wielu różnych

czynników. W układach rzeczywistych pewna część czynnika chłodniczego w początkowym momencie wymiany ciepła z otoczeniem znajduje się w fazie parowej (punkt 0 na diagramie poniżej), a na końcu (punkt 1) jest zawsze przegrzana - powyżej temperatury wrzenia.

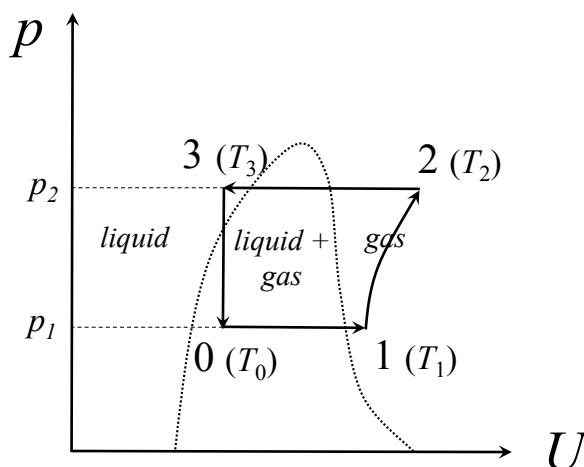


Diagram 2. Linia przerywana oznacza granice faz

Rozważ cykl dotyczący 1 mola amoniaku. Jego termodynamiczne właściwości są następujące: entalpia parowania $\Delta H_{\text{par}} = 23,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla $T_{\text{par}} = 239,8 \text{ K}$ (temp. wrzenia pod ciśnieniem 1 bar); molowa pojemność cieplna fazy ciekłej $C_{v(\text{liq})} = 77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, fazy gazowej $C_{v(\text{gaz})} = 26,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Załóż, że pojemności cieplne są niezależne od temperatury oraz że pary zachowują się jak gaz doskonały. Zależność prężności pary nasyconej amoniaku od temperatury może być opisana empirycznym równaniem:

$$\log(p/\text{bar}) = 4,87 - 1114 / (T/\text{K} - 10,4).$$

W trakcie pierwszego etapu cyklu (linia 0-1 na diagramie 2), równowagowa mieszanina ciekłego czynnika chłodniczego i jego pary otrzymuje ciepło z otoczenia pod stałym ciśnieniem $p_1 = 3,0 \text{ bar}$. Czynnik chłodniczy odparowuje całkowicie i przegrzewa się do temperatury $T_1 = 275 \text{ K}$. Na początku procesu (punkt 0), ułamek molowy gazowego amoniaku wynosi $x = 0,13$.

4.1. Oblicz początkową temperaturę czynnika chłodniczego T_0 , zmianę jego objętości ΔV oraz ilość ciepła Q pochłoniętą przez jednostkę chłodzącą w tym etapie. Pamiętaj, że **nie można** pominąć zależności ΔH_{par} od temperatury.

Następnie czynnik chłodniczy jest odwracalnie i adiabatycznie sprężany, ogrzewając się przy tym do temperatury $T_2 = 393 \text{ K}$ (linia 1-2).

4.2. Wyznacz pracę W potrzebną do sprężenia i wartość COP dla tego układu. Jeśli w punkcie 4.1 nie wyznaczyłeś wartości Q , przyjmij teraz $Q = 20,15 \text{ kJ}$.

W następnym etapie, odpowiadającym linii 2-3 na diagramie, sprężony czynnik chłodniczy jest schładzany w chłodnicy pod stałym ciśnieniem. Potem powraca do stanu początkowego na drodze adiabatycznego rozprężania, z pracą równą zeru (linia 3-0).

4.3. Wyznacz temperaturę T_3 w punkcie 3, do której schładzany jest w chłodnicy czynnik chłodniczy.

W produkcji urządzeń chłodniczych konieczne jest uwzględnienie czynników klimatycznych. Jeśli chłodnica jest schładzana przez powietrze atmosferyczne, temperatura T_3 wzrasta w miarę wzrostu temperatury powietrza.

4.4. Jak zmieni się wartość COP jeśli T_3 rośnie, podczas gdy T_0 , T_1 , T_2 pozostają niezmiennione?

- a) wzrasta
- b) pozostaje taka sama
- c) zmniejsza się

Zadanie 2. Sprzęganie reakcji chemicznych



I. Prigogine (po lewej)



N. Szyłow



W. Ostwald

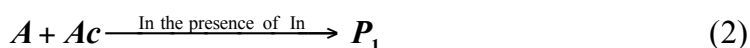
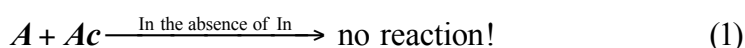
Sytuację, gdy w układzie jedna reakcja pozwala przebiegać drugiej, opisuje się stwierdzeniem, że te dwie reakcje są sprzężone. Ilya Prigogine, zdobywca Nagrody Nobla z chemii (1977) w swoich książkach wielokrotnie używał pojęcia “reakcji sprzężonych”. Sprzęganie reakcji jest zasadniczą cechą układów żywych, wliczając w to ludzki organizm.

W jaki sposób jedna reakcja umożliwia zachodzenie drugiej? W tym zadaniu przedyskutujemy kilka możliwych mechanizmów takiego sprzężenia.

(I) “Sprzężenie chemiczne”

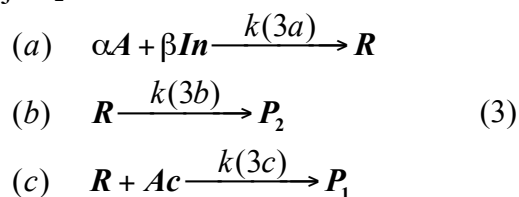
“O sprzężeniu chemicznym” to tytuł pracy doktorskiej, obronionej przez rosyjskiego chemika, N. Szyłowa w roku 1905. N. Szyłow był doktorantem słynnego profesora W. Ostwalda. Dr Szyłow opisał następujący zbiór reakcji.

Substancja A nie reaguje z Ac . Jednak w obecności trzeciego reagenta (zwanego induktorem), In , zachodzi reakcja A z Ac :



In nie jest katalizatorem! Jego stężenie zmniejsza się w trakcie reakcji.

Zgodnie ze schematem zaproponowanym przez Szyłowa, Ac reaguje nie bezpośrednio z samym A , ale z pośrednim produktem R reakcji A z In . Zachodzi także inna, konkurencyjna reakcja R , w wyniku której powstaje P_2 .



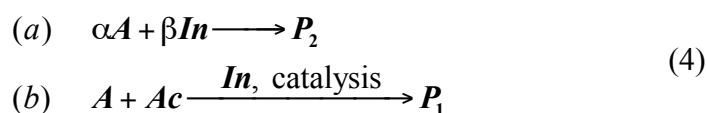
α i β to współczynniki stechiometryczne. Pozostałe współczynniki stechiometryczne i **rząd reakcji względem wszystkich substratów we wszystkich trzech reakcjach są równe jedności**.

W eksperymentach Szyłowa stosunek przereagowanych ilości Ac and In , $I = \frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta n_{In}}$ wzrastał do osiągnięcia stałej wartości ze wzrostem początkowego stężenia $[Ac]_0$, dla $[In]_0 = \text{const}$.

1.1. Jaka jest ta graniczna stała wartość I dla $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const}$?

1.2. Jeśli jest to potrzebne, wyprowadź wyrażenie na I na podstawie przybliżenia stanu stacjonarnego. Wykonaj wykres I w funkcji $[In]_0$ dla $[Ac]_0 = \text{const}$. Załóż, że In przereagował całkowicie i Ac znajdował się w nadmiarze.

Jak przedstawia się sytuacja, gdy schemat reakcji Szyłowa nie jest właściwy i In jest typowym katalizatorem reakcji (2)? In reaguje równocześnie z A i jego stężenie maleje. W tym przypadku schemat reakcji przedstawia się następująco:



1.3. Jaka jest graniczna wartość I dla schematu reakcji (4) przy $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const}$?

(II) «Sprzężenie kinetyczne»

Standardowa entalpia swobodna (energia Gibbsa) dla przebiegającej w fazie gazowej reakcji

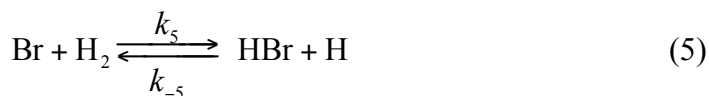


jest dodatnia, $\Delta G^\circ(5) = 66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla $T = 600 \text{ K}$.

2.1. Ile wynosi stosunek szybkości reakcji prostej i odwrotnej, $\frac{r_5}{r_{-5}}$, w tej temperaturze, dla standardowych ciśnień H_2 i HBr oraz jednakowych ciśnień H i Br ?

Jeśli nie odpowiedziałeś na to pytanie, w dalszych obliczeniach użyj jako wartości referencyjnej $r_5/r_{-5} = 3,14 \cdot 10^{-7}$.

Reakcja (5) przebiega z lewa na prawo z powodu reakcji (6), która równocześnie zachodzi w układzie:



k_5 , k_{-5} , k_6 są, odpowiednio, stałymi szybkości reakcji prostej i odwrotnej (5) i reakcji prostej (6). Jest to *kinetyczne sprzężenie* dwóch reakcji.

Niech ciśnienia obojętnych cząsteczek utrzymują wartości standardowe: $p(\text{H}_2) = p(\text{Br}_2) = p(\text{HBr}) = 1$ bar, a ciśnienia rodników $p(\text{H})$, $p(\text{Br})$ osiągają wartości stacjonarne. Stała szybkości k_6 jest 10 razy większa od k_{-5} .

2.2. Oblicz $\Delta G(5)$ and $\frac{r_5}{r_{-5}}$ odpowiadające takim warunkom.

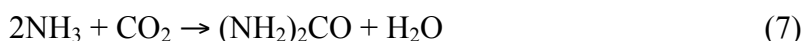
(III) "Druga zasada termodynamiki ogranicza sprzężenia"

Zgodnie z II zasadą termodynamiki, dwie równocześnie zachodzące reakcje chemiczne powinny obniżać entalpię swobodną (energię Gibbsa) układu G_{syst} , $\frac{\Delta G_{\text{syst}}}{\Delta t} < 0$.

Jedna z tych reakcji może charakteryzować się dodatnią energią Gibbsa i nadal przebiegać z lewa na prawo z powodu sprzężenia z drugą reakcją. Ta druga reakcja musi charakteryzować się ujemną energią Gibbsa i muszą być spełnione wymagania II zasady termodynamiki!

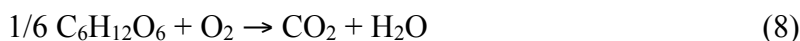
Rozważ przykład.

Synteza mocznika w specyficznych warunkach:



$$\Delta G(7) = 46,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ma być sprzężona z całkowitym utlenianiem glukozy (w tych samych warunkach)



$$\Delta G(8) = -481,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

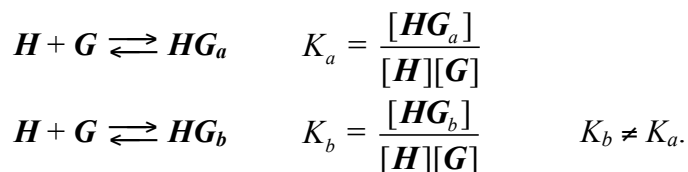
$$r(8) = 6,0 \cdot 10^{-8} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Obie reakcje pokazane są w sposób schematyczny. Nie są brane pod uwagę inne reakcje.

3. Ile wynosi maksymalna szybkość reakcji (7) dozwolona przez II zasadę termodynamiki, jeśli reakcja ta jest sprzężona z reakcją (8)?

Zadanie 3. Dwa centra wiążące – konkurencja czy kooperacja?

Wiele reakcji chemicznych w żywych organizmach przebiega z tworzeniem kompleksów “gość-gospodarz”, w których cząsteczka gospodarza odwracalnie wiąże jedną lub więcej cząsteczek gościa. Rozważ cząsteczkę gospodarza **H** o dwóch centrach wiążących, oznaczonych, powiedzmy przez *a* i *b*, które wykazują różne powinowactwa do cząsteczek gościa **G**:



gdzie **HG_a** i **HG_b** oznaczają kompleks, w którym gość związany jest, odpowiednio, z centrum *a* i *b*. *K_a* i *K_b* oznaczają stałe wiązania dla centrów *a* i *b*, a nawiasy oznaczają stężenia molowe.

Przyłączenie jednej cząsteczki **G** do **H** może zmienić zdolność wiązania przez drugie centrum. Zmiana ta opisywana jest przez “czynnik oddziaływania” β, który odzwierciedla wpływ jednego centrum wiążącego na drugie i jest zdefiniowane następująco:



gdzie **HG₂** oznacza całkowicie związany kompleks.

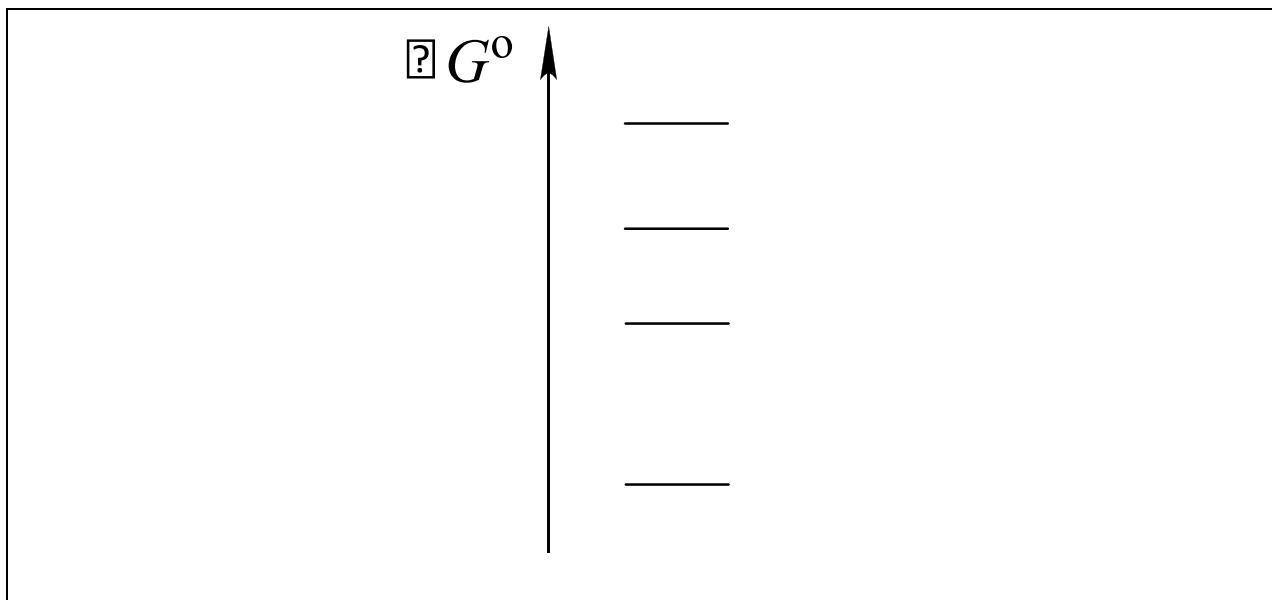
1.1. Wyznacz zakres wartości (lub jedną wartość, jeśli jest to właściwe) β, które odpowiadają trzem możliwym sposobom oddziaływania między centrami wiążącymi: a) kooperacji (wiązanie przez jedno centrum ułatwia wiązanie następne); b) konkurencji (pierwsze wiązanie negatywnie wpływa na drugie); c) niezależności (brak oddziaływania).

1.2. Wyznacz postać stałej równowagi dla procesu **HG_b + G ⇌ HG₂** jako funkcję stałej(-ych) wiązania i współczynnika oddziaływania.

2.1. Przygotowano roztwór o początkowych stężeniach $[H]_0 = 1 \text{ M}$ i $[G]_0 = 2 \text{ M}$. Po zakończeniu reakcji, stężenie H zmalało 10 razy, a stężenie G – zmalało 4 razy. Dla tego gospodarza i gościa $K_b = 2K_a$. Wyznacz stężenia wszystkich pozostałych składników w roztworze, wyznacz wartość stałej wiązania *K_a* i współczynnika β. (Jeśli nie odpowiedziałeś na to pytanie, w dalszych obliczeniach użyj referencyjnych wartości $K_a = 3,14$ i $\beta = 2,72$)

2.2. Ustal prawidłowe uszeregowanie standardowych molowych entalpii swobodnych (energii Gibbsa) tworzenia gospodarza **H** i wszystkich kompleksów “gość-gospodarz” z **H** i **G**. Na poniższym schemacie napisz odpowiednie wzory chemiczne w pobliżu każdej linii.

--



2.3. Pewną ilość G dodano do 1 mola H i mieszaninę tę rozpuszczono w wodzie, otrzymując 1 litr roztworu. Liczba całkowicie związanych cząsteczek HG_2 w roztworze jest równa całkowitej liczbie molekuł o wiązaniach realizowanych przez jedno centrum HG . Wyznacz początkową ilość moli G (w molach). Stałe K_a , K_b i współczynnik β pozostają takie same, jak w pytaniu 2.1.

2.4. Jaki byłby równowagowy skład roztworu dla: a) $\beta = 0$; b) bardzo dużej wartości β ($\beta \rightarrow \infty$). Stałe K_a and K_b , jak również początkowe stężenia H and G pozostają takie same, jak w pytaniu 2.1.

Zadanie 4. Od jednego żółtego proszku do drugiego: prosta zagadka nieorganiczna

Żółty dwuskładnikowy związek X_1 rozpuszczono całkowicie w stężonym kwasie azotowym, ogrzewając roztwór, przy czym wydzielił się gaz o gęstości 1,586 razy większej od gęstości powietrza. Po dodaniu do roztworu nadmiaru chlorku baru powstał biały osad X_2 . Osad ten odsączono. Przesącz reagował z nadmiarem roztworu siarczanu srebra z wytworzeniem osadu dwóch soli X_2 i X_3 , które również odsączono. Do nowo powstałego przesączu dodawano kroplami roztwór wodorotlenku sodu aż do osiągnięcia niemal obojętnego odczynu roztworu (pH ok. 7). W tym czasie z roztworu wykryształizował żółty proszek X_4 (77,31 mas.% Ag). Masa X_4 była prawie 2,4 razy większa niż masa pierwszej porcji X_2 .

1. Wyznacz wzory chemiczne $X_1 - X_4$.
2. Wyznacz wzór chemiczny gazu i napisz równania wszystkich reakcji w formie jonowej lub niejonowej ("cząsteczkowej"):

Obliczenia:

Wzór chemiczny gazu _____

Równanie reakcji rozpuszczania X_1 :

Równanie reakcji tworzenia X_2 :

Równanie reakcji tworzenia X_2 i X_3 :

Dodanie NaOH i równanie reakcji tworzenia X_4 :

3. W jednostce strukturalnej X_1 wszystkie atomy jednego tylko pierwiastka znajdują się w równoważnych położeniach. Narysuj strukturę X_1 .
4. Zaproponuj produkty oddziaływania X_1 z:
- a) nadmiarem tlenu;
 - b) nadmiarem gorącego stężonego kwasu siarkowego
 - c) stałym $KClO_3$ przy rozcieraniu.

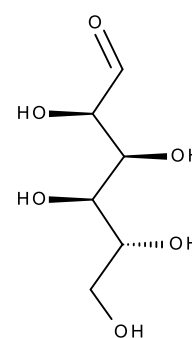
Napisz równania reakcji chemicznych.

Zadanie 5. Niezbędna glukoza

Węglowodany są najważniejszym źródłem energii dla żywych organizmów. Monosacharyd glukoza jest źródłem energii dla żywej komórki, ale może być niebezpieczna dla osób cierpiących na cukrzycę. Wysoki poziom glukozy może prowadzić do chorób układu krążenia i nawet do śmierci. Z tego powodu ludzie unikają spożywania zbyt dużej ilości węglowodanów, a w szczególności – glukozy.

1. Oznaczanie cukrów redukujących w soku owocowym

Jedną z metod oznaczania cukrów redukujących w różnych próbkach wykorzystuje odczynnik Fehlinga. Próbkę $10,00\text{ cm}^3$ soku owocowego (zawierającego z założenia tylko glukozę i fruktozę) przeniesiono do kolby miarowej i dodano odczynnik Fehlinga. Odczynnik ten sporządzono przez zmieszanie $50,00\text{ cm}^3$ $0,04000\text{ mol dm}^{-3}$ roztworu siarczanu miedzi (roztwór A) oraz roztworu winianu sodowo-potasowego i wodorotlenku sodu (roztwór B). Otrzymany w ten sposób roztwór C został następnie ogrzany i wtedy powstał czerwony osad.



Glukoza

- 1.1. Napisz uzgodnione, w postaci jonowej, równanie reakcji zachodzącej w trakcie ogrzewania roztworu C. Użyj Cu^{2+} dla oznaczenia początkowego roztworu miedzi.

Następnie do kolby dodano 10 cm^3 10% roztworu jodku potasu oraz 1 mol dm^{-3} kwas siarkowy. Mieszaninę przykryto szkiełkiem zegarkowym i umieszczono w ciemności. Następnie nadmiar jodu odmiareczkowano $0,05078\text{ mol dm}^{-3}$ roztworem tiosiarczanu sodu, zużywając $11,87\text{ cm}^3$ titranta do osiągnięcia punktu końcowego.

- 1.2. Napisz uzgodnione równanie(-a), w postaci cząsteczkowej (niejonowej) lub jonowej, wszystkich reakcji zachodzących w kolbie.

1.3. Przyjmij, że w danych warunkach eksperymentalnych cała ilość fruktozy została przekształcona w glukozę; oblicz całkowitą masę cukrów (w g/dm³) w soku owocowym. M. cz. = 180,16 g/mol.

Nową 10,00- cm³ próbkę tego samego soku potraktowano porcją 10,00 cm³ zakwaszonego roztworu jodanu(V) potasu (0,01502 mol dm⁻³) i 10 cm³ 10 % roztworu jodku potasu. Po przybraniu przez mieszaninę brązowego zabarwienia dodano do niej w nadmiarze roztworu wodorotlenku sodu. Następnie kolbkę przykryto szkiełkiem zegarkowym i umieszczono w ciemnym miejscu. Otrzymany roztwór zakwaszono i zmiareczkowano 0,01089 mol dm⁻³ roztworem tiosiarczanu sodu. Średnia objętość titranta zużytego na zmiareczkowanie wynosiła 23,43 cm³. Pamiętaj, że w tych warunkach fruktoza nie ulega konwersji do glukozy.

1.4. Napisz zbilansowane, w formie cząsteczkowej lub jonowej, równania opisanych reakcji.

1.5. Oblicz zawartość (w g/l) każdego cukru w soku.

1.6. Jednostka chlebowa (ang. *bread exchange unit*) (1 BEU) odpowiada zawartości 12 g przyswajalnego węglowodanu w produkcie. Ilu jednostkom chlebowym odpowiada jedna szklanka (200 cm³) soku?

2. Diagnoza chorób

Pochodna glukozy, 2-deoksy-2-(¹⁸F)fluoro-D-glukoza (FDG) jest radiofarmaceutykiem najczęściej stosowanym do diagnozy nowotworu za pomocą pozytonowej tomografii emisyjnej. W pierwszym etapie otrzymywania FDG wytwarza się radionuklid fluor-18 na drodze reakcji jądrowej w cyklotronie. Następny etap polega na syntezie radiochemicznej. Fluor-18 wprowadzany jest do cząsteczki D-glukozy na drodze podstawienia nukleofilowego. Po wstrzyknięciu pacjentowi 2-deoksy-2-(¹⁸F)fluoro-D-glukozy kumuluje się ona aktywnie w komórkach złośliwego nowotworu; procesowi temu towarzyszy rozpad fluoru-18. Radionuklid ten jest emiterym promieniowania β^+ - jądro atomowe emituje pozyton (antyelektron). Pozyton oddziałuje z elektronem, po czym następuje anihilacja, którą można wykryć. W ten sposób można precyzyjnie określić wielkość i typ nowotworu.

2.1. Uzupełnij równania reakcji jądrowych prowadzących do różnych izotopów fluoru.

- | | |
|----|--|
| a) | $^{18}\text{O} + {}^1_1\text{H} \rightarrow \dots + {}^{18}\text{F}$ |
| b) | $\dots + {}^2_1\text{D} \rightarrow {}^{18}\text{F} + \alpha$ |
| c) | $^{19}\text{F} + {}^2_1\text{D} \rightarrow {}^{20}\text{F} + \dots$ |
| d) | $^{16}\text{O} + \dots \rightarrow {}^{18}\text{F} + {}^1_1\text{H} + n$ |

2.2. Sposób rozpadu nietrwałych lekkich jąder atomowych zależy od stosunku liczby zawartych w nim neutronów do liczby protonów. Jeśli wartość ta jest większa niż dla trwałego izotopu, jądro atomowe

rozpada się według schematu β^- , a jeśli jest mniejsza - według schematu β^+ . W tabeli poniżej wskaż sposób rozpadu poszczególnych jąder atomowych.

Jądro atomowe	^{11}C	^{20}F	^{17}F	^{14}C
Sposób rozpadu				

Kiedy wykorzystuje się reakcję jądrową (a) do otrzymywania fluoru-18, materiałem tarczowym jest woda wzbogacona w H_2^{18}O . Obecność zwykłej wody H_2^{16}O powoduje uboczną reakcję jądrową z ^{16}O , prowadzącą do wytwarzania izotopu ^{17}F .

2.3. Wiadomo, że w ciągu 5 minut od zakończenia naświetlania tarczy, stosunek radioaktywności ^{18}F i ^{17}F wynosi 10^5 . Zakładając, że czas naświetlania jest krótki oraz że radioaktywność każdego izotopu jest proporcjonalna do wydajności reakcji jądrowej i do ułamka molowego składnika w naświetlanej tarczy, **oblicz** ułamek masowy H_2^{18}O w tarczy. $t_{1/2}(^{18}\text{F}) = 109,7$ minut, $t_{1/2}(^{17}\text{F}) = 65$ sekund. Stosunek wydajności reakcji jądrowych wynosi $\eta(^{18}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{F}) / \eta(^{16}\text{O} \rightarrow ^{17}\text{F}) = 144,7$.

2.4. Oblicz wydajność znakowania D-glukozy fluorem-18, jeśli początkowa radioaktywność próbki fluoru-18 wynosiła 600,0 MBq, a radioaktywność otrzymanej 2-deoksy-2- (^{18}F) fluoro-D-glukozy wynosi 528,2 MBq. Czas syntezy wynosi 3,5 minuty.

2.5. Biologiczny czas połówkowy (poprzez organy układu wydalniczego) 2-deoksy-2- (^{18}F) fluoro-D-glukozy wynosi 120,0 minut. Jaka ilość radioaktywności (w MBq) pozostanie w organizmie pacjenta po dziesięciu godzinach od wstrzyknięcia FDG o początkowej radioaktywności 450,0 MBq.

Zadanie 6. Życiodajny chleb

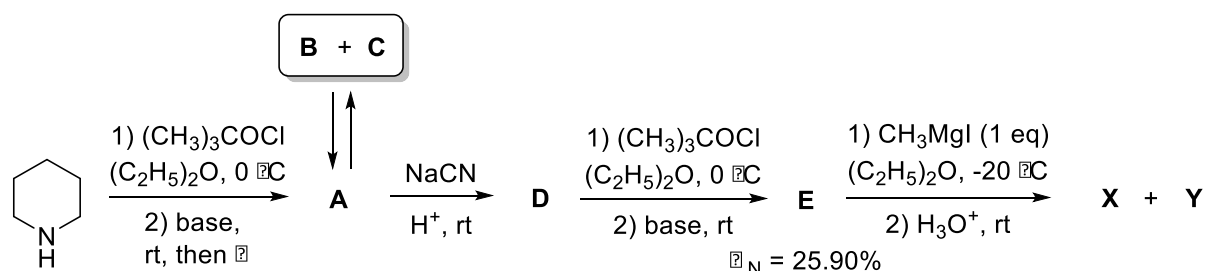
Kiedy przechodzisz koło piekarni, zawsze wokół rozchodzi się zapach pieczonego chleba. Bohater pewnej powieści przy podobnej okazji powiedział: “jeśli powiesz mi, że to nie jest doskonałe, staniesz się na zawsze moim wrogiem”. W 1969 roku zidentyfikowano podstawowy składnik zapachowy pieczonego chleba jako związek **X** występujący w równowadze ze swoim tautomerem **Y** w stosunku 2:1. Niestety obie formy są niestabilne i po kilku godzinach chleb nie pachnie już tak przyjemnie.



W 1993 roku otrzymano tę mieszaninę tautomeryczną **X** i **Y** wychodząc z piperydyny, zgodnie z sekwencją reakcji przedstawioną na Schemacie 1. Warto zaznaczyć, że początkowy stosunek **X** do **Y**

wynosił 1:4, ale w miarę upływu czasu stopniowo zmieniał się w kierunku podanej wyżej wartości równowagowej.

Schemat 1.



Związek **B**, który charakteryzuje się potrójną osią symetrii (to znaczy, że przy obrocie o kąt 120° otrzymuje się cząsteczkę nierozróżnialną względem cząsteczki oryginalnej) występuje w stanie równowagi ze swoim diastereoizomerem **C**. Wzajemna przemiana obu tych form zachodzi poprzez związek pośredni **A**, który jest także związkiem pośrednim w powstawaniu **B** i **C**, jak również w ich przekształceniu w związek **D**. Związki **A**, **B**, i **C** mają ten sam skład pierwiastkowy: $\omega_{\text{C}} = 72,24\%$, $\omega_{\text{H}} = 10,91\%$, $\omega_{\text{N}} = 16,85\%$.

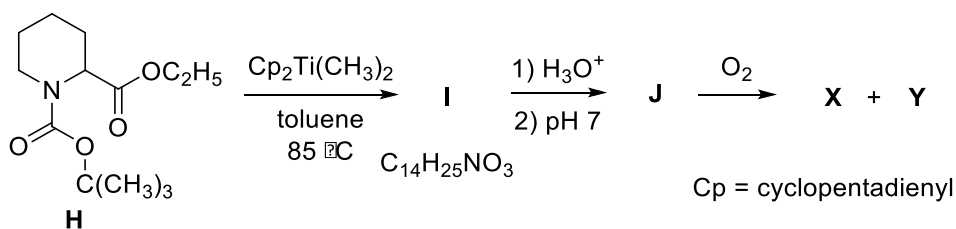
1. Narysuj wzory strukturalne związków **A-E**, **X**, **Y**.

Działając na związek **E** kompleksem $\text{CH}_3\text{Li} \cdot \text{LiBr}$ w $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ w temp. $0\text{ }^\circ\text{C}$ nie otrzymano docelowych produktów **X** i **Y**. Zamiast nich początkowo powstał żółty osad **F**. Podczas oddziaływania z wodą (ang. *aqueous workup*) osad ten przechodzi w mieszaninę związku **E** i jego tautomeru **G**.

2. Narysuj wzory strukturalne związków **F** i **G**.

Innym sposobem postępowania prowadzącego do otrzymania związku **X** jest wykorzystanie pochodnej kwasu pipekolinowego **H**. Wykazano, że związek **X** można otrzymać w sekwencji reakcji przedstawionych na Schemacie 2.

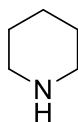
Schemat 2.



3. Narysuj wzory strukturalne związków **I** i **J**.

Zadanie 7. Nie samym chlebem się żyje

W Azerbejdżanie, słynącym ze swoich warzyw, granat jest nazywany “królem owoców”. Owoc ten jest przedstawiany w różnych religiach jako “rajski owoc”, symbol prawości, bogactwa i nadziei na życie wieczne.



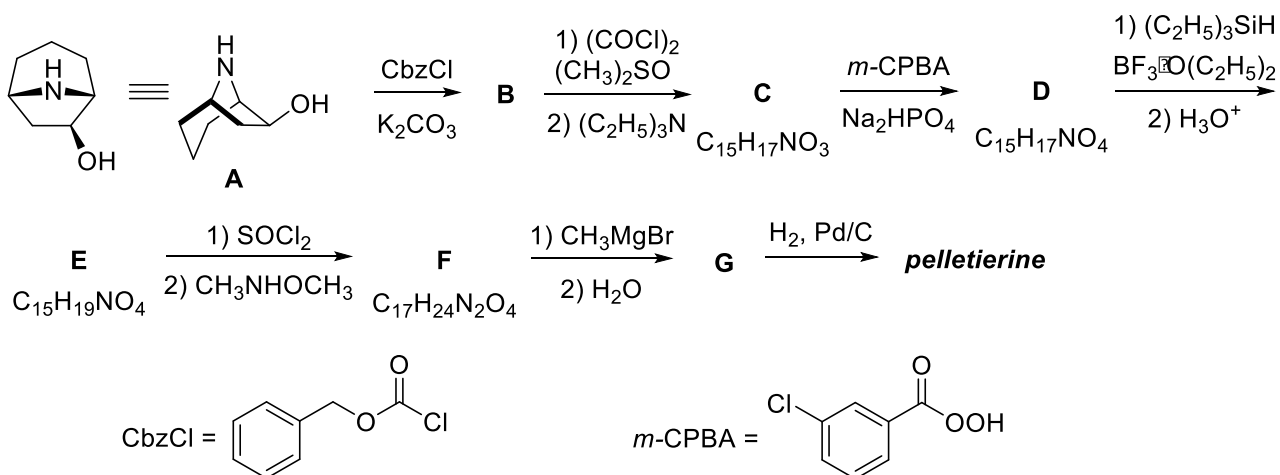
piperydyna

W 1878 roku wyizolowano z kory drzewa granatu (*Punica granatum* L., *Lythraceae*) alkaloid **peletierynę**. Ten alkaloid jest tradycyjnie używany jako lek przeciw pasożytniczy. Początkowo (niewłaściwie) zaproponowano dla peletieryny strukturę związku **X_W** (3-(piperydino-2-ylo)propanal). Teraz jednak przyjmuje się, że naturalna peletieryna to (*S*)-1-(piperydino-2-ylo)propan-2-on (**X_S**).

1. Narysuj wzory strukturalne **X_W** i **X_S** (w ostatnim wzorze uwzględnij podaną stereochemię)

X_W	X_S
3-(piperydino-2-ylo)propanal	(<i>S</i>)-1-(piperydino-2-ylo)propan-2-on

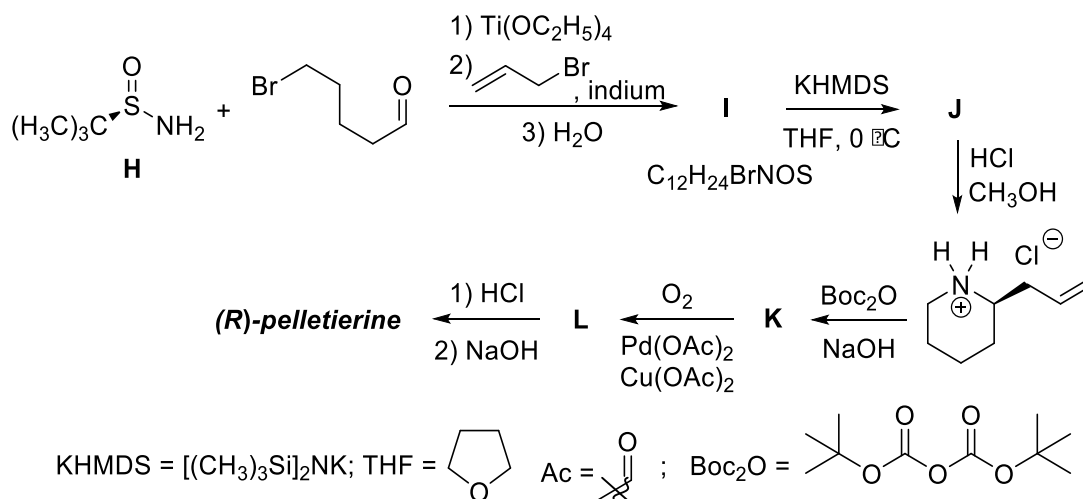
Ostatnio opisano syntezę naturalnej peletieryny (**X_S**) opartą na przekształceniu nortropanolu **A**.



2. Narysuj wzory strukturalne związków **B-G** z zaznaczeniem stereochemii.

3. Nortropanol **A** był użyty w tej reakcji jako pojedynczy stereoisomer. Ile stereoisomerów może istnieć dla związku **A** (włączając **A**)? Pomiń chiralność azotu.

Enancjomer **X_S** został otrzymany przy użyciu chiralnego *tert*-butanosulfonamidu (**H**):



4. Narysuj wzory strukturalne związków **I-L** z zaznaczeniem stereochemii.

Zadanie 8. Ropa pożyteczna, ale i mogąca zagrażać środowisku

Azerbejdżan jest znany ze swoich rozległych pól roponośnych i gazonośnych. Pierwsze wiercenia w celu wydobywania ropy odbyły się w Bibi-Heybat 1846 roku, 13 lat wcześniej niż wykonano pierwsze komercyjne wiercenia ropy w Pensylwanii (USA). Ta ważna data w historii Azerbejdżanu jest uznawana za początek współczesnego przemysłu naftowego,



przodującego sektora dzisiejszej światowej ekonomii. Obecnie, w Azerbejdżanie rozwijana jest technologia wydobywania ropy ze złóż zarówno na lądzie, jak i z pokładów znajdujących się w szelfie morskim. Chociaż zachowuje się wielką ostrożność podczas wydobywania, transportu i przeróbki ropy, to zawsze istnieje ryzyko skażenia węglowodorami środowiska naturalnego. W tym zadaniu rozważymy różnorodne technologie stosowane do usuwania przypadkowo rozlanych plam ropy i szczególne cechy zaangażowanych w to dróg metabolicznych.

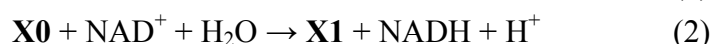
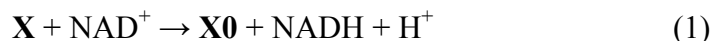
Jednym z najbardziej obiecujących sposobów oczyszczania środowiska z plam rozlanej na morzu ropy jest ich wychwytywanie z użyciem złożonych rozpuszczalników (środków dyspergujących). Typowym składnikiem takich mieszanin dyspergujących jest substancja organiczna **X** (11,94% H, masowo). Obecnie prowadzone są gorące dyskusje nad tym, czy **X** jest bezpieczny dla ludzi. **X1** (54,53% węgla, masowo), składający się z trzech pierwiastków, jest głównym metabolitem **X** u ludzi i wydalany jest z moczem. Liczba atomów różnych pierwiastków w **X1** odpowiada trzem kolejnym członom szeregu geometrycznego (n, nq, nq^2), przy czym suma tych liczb nie przekracza 25.

1a. Wskaż relację (zaznacz odpowiednie okienko) pomiędzy liczbami atomów węgla i tlenu w **X1**.

$n(C) > n(O)$ ☐	$n(C) < n(O)$ ☐	$n(C) = n(O)$ ☐	Dane są niewystarczające ☐
---	---	---	--

1b. Wyprowadź wzór empiryczny **X1** (od tego punktu zawsze pokazuj swój tok rozumowania i obliczenia, kiedy jest to wymagane). Upewnij się, że poparłeś swoją odpowiedź obliczeniami.

Biotransformacja **X** do **X1** zachodzi w dwóch katalizowanych enzymatycznie etapach, zgodnie z poniżej podanymi zbilansowanymi równaniami reakcji (NAD^+ i NADH to, odpowiednio, utleniona i zredukowana forma dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego):



1c. Wyprowadź wzór cząsteczkowy **X**.

Zachodząca w mniejszej skali inna metaboliczna przemiana **X** jest katalizowana przez monooksygenazę zależną od cytochromu P450. Ta reakcja prowadzi do związków **X2** (51,56% tlenu i 9,74% wodoru, masowo) oraz **X3**.

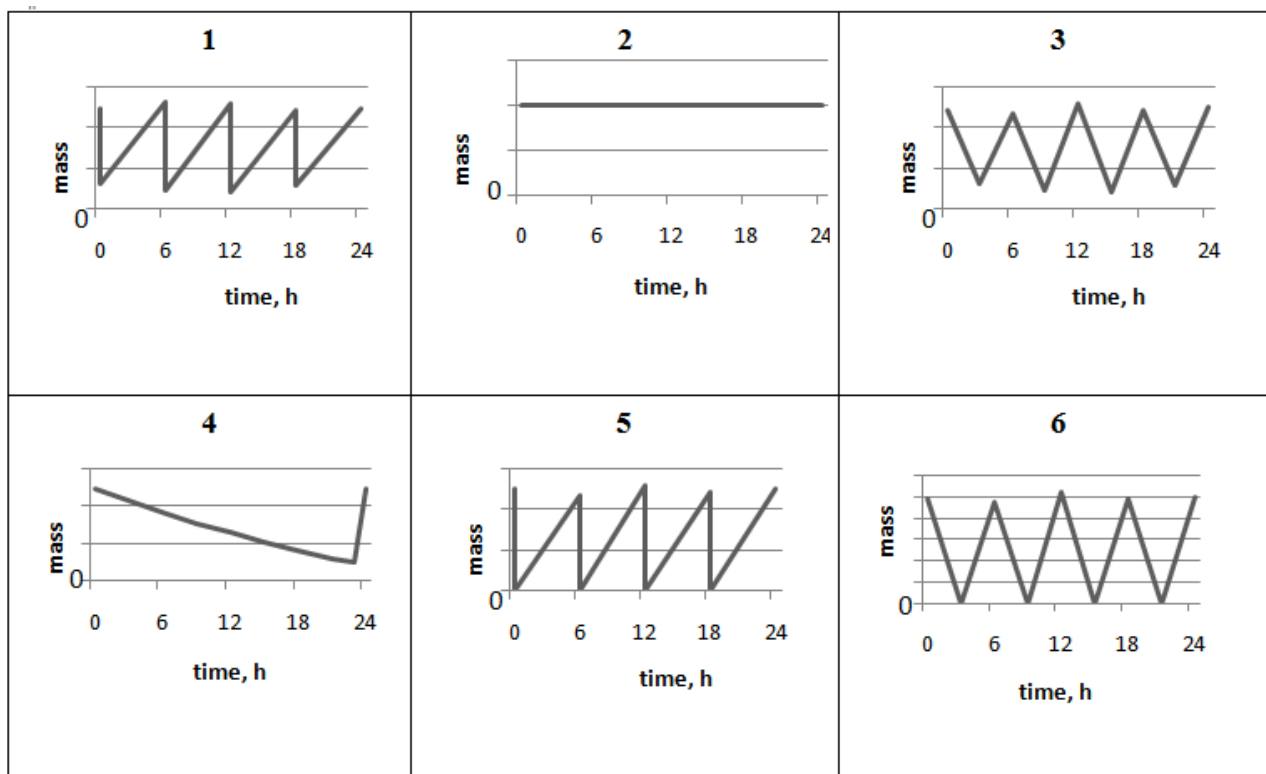
1d. Wyprowadź wzór cząsteczkowy **X2** i narysuj jego wzór strukturalny.

X zawiera tylko pierwszorzędowe i drugorzędowe atomy węgla. **X0** i **X3** zawierają taką samą grupę funkcyjną.

1e. Narysuj wzory strukturalne **X**, **X1**, i **X3**.

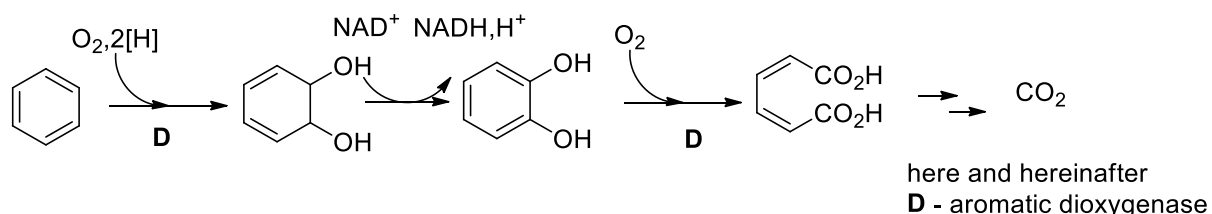
Podczas medycznego badania naukowego, u członków personelu, którzy mieli stały kontakt z rozpuszczalnikami zawierającymi **X**, ale pracujących bez stosowania właściwych środków zabezpieczających, stwierdzono we krwi ustalone stężenie **X**.

2. **X1** jest wydalany z moczem. Wybierz wykres przedstawiający zawartość (masę) **X1** w organizmie ochotnika w ciągu dnia, w trakcie eksperymentu. Wpisz numer właściwego wykresu.

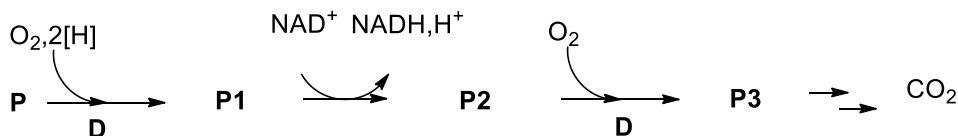


Numer wykresu:

Obiecującym sposobem usuwania węglowodorów (nawet aromatycznych) zanieczyszczających wody morskie i glebę jest wykorzystanie do tego celu różnych bakterii. W warunkach tlenowych benzen ulega biodegradacji według poniższego schematu (pierwsze trzy etapy są zbilansowane):



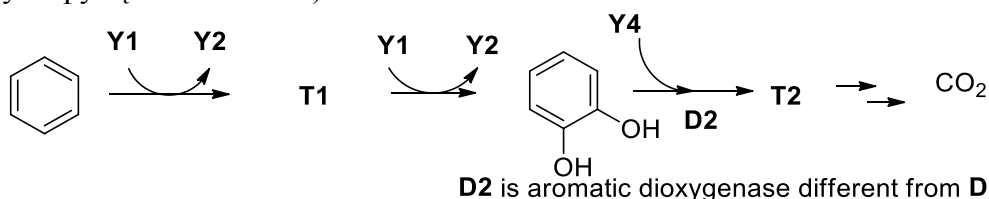
W tych samych warunkach monocykliczny aromatyczny węglowódor **P** (91,25% węgla, masowo) ulega poniższej przemianie (pierwsze trzy etapy są zbilansowane):



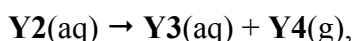
P3 wykazuje pozytywny wynik testu jodoformowego. Do całkowitego zobojętnienia 100 mg próbki **P3** potrzeba $6,41 \text{ cm}^3$ $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworu KOH.

3. Wyprowadź i narysuj wzory strukturalne związków **P–P3**; w przypadku **P3** podaj jego najbardziej stabilny tautomer.

Mikroorganizmy *Alicyclophilus* są zdolne do biodegradacji węglowodorów aromatycznych, nawet w glebie. Ten proces wymaga odpowiedniego akceptora elektronu, takiego jak anion nieorganiczny **Y1** (pierwsze trzy etapy są zbilansowane).



Anion pośredni **Y2** jest enzymatycznie rozkładany zgodnie ze zbilansowanym równaniem reakcji:



gdzie **Y3** i **Y4** są zbudowane z atomów tylko jednego pierwiastka. **T2** nie zawiera dwóch identycznych grup funkcyjnych zawierających tlen. Działanie amoniakalnego roztworu Ag_2O na **T2** powoduje wypadanie osadu, a w przypadku działania na **Y3** osad nie powstaje.

4. Wyprowadź i podaj wzory **Y1-Y4**. Narysuj wzory strukturalne **T1-T2**, podając najbardziej stabilny tautomer **T2**.

ZADANIA LABORATORYJNE

Spis odczynników

Nazwa	Postać	Stężenie	Ilość	Umieszczony w:	Oznaczony jako
Zadanie 1					
3-Metylotiofen	Roztwór w CCl_4	4g/8 cm^3	4 g	Plastikowa buteleczka, 30 cm^3	3-methylthiophene in CCl_4
1-Bromo-2,5-pyrrolidinodion (NBS)	Subst. stała	-	7,3g	Plastikowa buteleczka 30 cm^3	NBS 7,3 g
Tetrachlorek węgla	Ciecz	-	24 cm^3	Plastikowa buteleczka, 125 cm^3	CCl_4
Nieznany katalizator	w CCl_4			Plastikowa buteleczka, 4 cm^3	Catalyst
Węglan potasu	Subst. stała	-	0,02 g	Plastikowa buteleczka, 4 cm^3	K_2CO_3
Zadanie 2					
Roztwór testowy zawierający VO^{2+} i Cr^{3+}	Wodny roztwór	Do oznaczenia	100 cm^3	Butla plastikowa, 100 cm^3	Test solution
Kwas siarkowy	Wodny roztwór	1 mol dm^{-3}	~ 500 cm^3	Butla szklana, 1000 cm^3	1 mol dm^{-3} H_2SO_4

Nadmanganian potasu	Wodny roztwór	0,03 mol dm ⁻³	15 cm ³	Butla plastikowa, 30 cm ³	0,03 mol dm ⁻³ KMnO ₄
Kwas szczawiowy	Wodny roztwór	0,03 mol dm ⁻³	30 cm ³	Butla plastikowa, 50 cm ³	0,03 mol dm ⁻³ H ₂ C ₂ O ₄
Kwas fenyloantranilowy	Wodny roztwór	0,1 %	5 cm ³	Butelecza z wkraplaczem, 6 cm ³	Indicator
Siarczan amonu i żelaza(II)	Wodny roztwór	Odczytaj na etykiecie	100 cm ³	Butla szklana, 100 cm ³	Mohr's salt
Azotan srebra	Wodny roztwór	0,3 %	5 cm ³	Butelecza z wkraplaczem, 8 cm ³	0,3 % AgNO ₃
Nadsiarczan amonu	Wodny roztwór	10 %	70 cm ³	Butla plastikowa, 100 cm ³	10 % (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
Zadanie 3					
Lek zawierający Diclofenac	Wodny roztwór	Do oznaczenia	5 cm ³	Plastikowa buteleczka, 30 cm ³	Control
Nadmanganian potasu	Wodny roztwór	6×10 ⁻³ mol dm ⁻³	~ 30 cm ³	Butelka z odczynnikiem, 100 cm ³	KMnO ₄ 6×10 ⁻³ mol dm ⁻³
Kwas siarkowy (w tej samej butelce, jak do zadania 1)	Wodny roztwór	1 mol dm ⁻³	~ 500 cm ³	Butelka z odczynnikiem, szklany korek, 1 dm ³	1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄
Sól sodowa diklofenaku	Wodny roztwór	~ 600 mg/l	~ 20 cm ³	Butelka z odczynnikiem, 100 cm ³	DCF 600 mg/dm ³

Zestawienie sprzętu laboratoryjnego i aparatury

Element	Ilość	Lokalizacja
<i>Na stołach do wspólnego użytku</i>		
Refraktometr Refracto 30GS	1-2 / 1 lab	Pod wyciągiem
Chusteczki do czyszczenia refraktometru		Pod wyciągiem
Tryskawka "Cleaning solvent" do refraktometru		Pod wyciągiem
Folia aluminiowa do owijania	1-2 rolki / 1 lab	Na stole asystenta
Wagi	1-3/ 1 lab	Na oddzielnych stołach
Rękawiczki (S, M, L)		Na stole asystenta
Duża butla opisana "H ₂ O dist."		W pobliżu zlewu
Chusteczki ogólnego przeznaczenia	1 paczka / 1 rząd	W pobliżu zlewu
Element	Ilość	Zgodnie z etykietami na rys. 1, 2, 7
<i>Na każdym stanowisku, do użycia w więcej niż jednym zadaniu</i>		
Mieszadło magnetyczne z ogrzewaniem	1	

Butla na zlewki odczynników, oznaczona "Waste"	1	
Bawełniane rękawice	1 para	
Tryskawka, 500 cm ³ , oznaczona "H ₂ O distilled"	1	
Pompka do pipety, 10 cm ³ , zielona	1	
Pompka do pipety, 2 cm ³ , niebieska	1	
Cylinder miarowy, 25,0 cm ³ wyłącznie do H ₂ SO ₄	1	
Okulary ochronne	1	
Chusteczki ogólnego przeznaczenia	1 paczka	
Zadanie 1		
Statyw laboratoryjny	2	1
Kolba okrągłodenna trójszyjna	1	2
Chłodnica zwrotna podłączona do źródła wody	1	3
Korek szklany szlifowy	6 (jeden oznaczony etykietą z Twoim numerem zawodnika)	4
Wkręplacz 50 cm ³	1	5
Owalne mieszadełko magnetyczne (duże)	1	6
Kolba okrągłodenna w kształcie gruszki, do destylacji, 50 cm ³	1	7
Nasadka Claisena	1	8
Termometr osadzony w rurce ze szlifem	1	9
Lejek ze spiekem szklanym	1	10
Uszczelniaacz gumowy do sączenia próżniowego	1	11
Chłodnica Liebiga (skierowana do dołu)	1	12
"Krówka" do zmiany odbieralników podczas destylacji	1	13
Kolba – odbieralnik, 10 cm ³	4 (jeden oznaczony etykietą z Twoim numerem zawodnika)	14
Kolba - odbieralnik, 50 cm ³	1	15
Podnośnik z nakładkami styropianowymi	1	16
Owalne mieszadełko magnetyczne (małe)	1	17
Plastikowa zlewka, 50 cm ³ , oznaczona "For the receiver with the product"	1	
Tuleje teflonowe do zabezpieczenia połączeń szlifowych	12	
Duży lejek 65 mm, z krótką nóżką	1	
Klipsy łączące	5	18
Szara łapa laboratoryjna	1	19
Czerwona łapa laboratoryjna	1	20
Marker do pisania na każdej powierzchni	1	
Szklana zlewka, 25 cm ³	1	
Pojemnik plastikowy oznaczony "Used"	1	

glassware”		
Pojemnik plastikowy oznaczony “Ice bath”	1	
Manometr cyfrowy	1	
Kłębki waty bawełnianej	3	
Metalowa łopatką laboratoryjna	1	
Pręt szklany	1	
Linijka	1	
Ołówek	1	
Zadanie 2		
Statyw laboratoryjny	1	
Łapa do biurety	1	
Plastikowa zlewka, 100 cm ³ , oznaczona “Waste”	1	
Szklana zlewka, 150 cm ³	1	
Kolba miarowa z korkiem, 100 cm ³	1	
Mały lejek, 45 mm	1	
Średniego rozmiaru lejek, 55 mm	1	
Szkiełko zegarkowe	1	
Biureta, 25,00 cm ³ , zamontowana na statywie	1	
Pipeta miarowa, 10,00 cm ³	1	
Pipeta z podziałką, 5,00 cm ³	1	
Kolba Erlenmeyera, 150 cm ³	2	
Cylinder miarowy, 100,0 cm ³	1	
Pipeta Pasteura	2	
Kartka białego papieru	1	

Zadanie 3		
Fotometr, 525 nm	1	1
Termostat z zasilaczem/adapterem	1	2
Naczynko spektrofotometryczne o długości drogi optycznej 3,5 cm	2	3
Mieszadło magnetyczne	1	4
Mieszadełko magnetyczne (średniej wielkości)	1	
Netbook z zasilaczem i myszą	1	
Kolba miarowa z korkiem, 100 cm ³	1	
Pipeta miarowa, 2 cm ³	2	
Pendrive 8 GB oznaczonym Twoim numerem zawodnika.	1	
Czarny magnes	1	

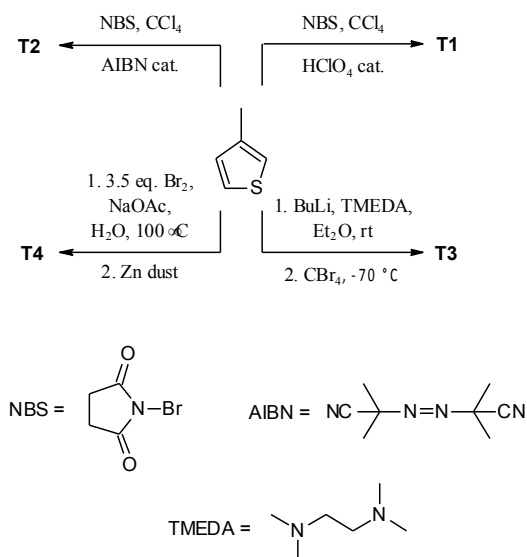
ZADANIE LABORATORYJNE 1. Wybór katalizatora do selektywnego bromowania.

Selektywność reakcji chemicznych jest jednym z najważniejszych wyzwań współczesnych badań naukowych. W wielu przypadkach warunki reakcji i zastosowane katalizatory są kluczowe dla osiągnięcia wysokiej selektywności reakcji organicznych. W tym zadaniu będziesz badał jeden z przykładów takiej sytuacji. 3-Metylotiofen może być teoretycznie przekształcony w cztery monobromo pochodne **T1-T4**, które zostały niedawno zsyntezowane i szczegółowo scharakteryzowane. Struktury **T1-T4** i wartości ich współczynników załamania światła są podane w Tabeli 1.

Tabela 1. Struktury i wartości współczynników załamania światła monobromowanych tiofenów.

Oznaczenie	A	B	T3	T4
Struktura				
n_D^{20}	1,5961	1,5706	1,5786	1,5795

Selektywna synteza każdej z pochodnych **T1-T4** może być przeprowadzona z użyciem 3-metylotiofenu, jako wyjściowego materiału. Pochodne **T1** i **T2** mogą być otrzymane przez bezpośrednie bromowanie z użyciem różnych katalizatorów, podczas gdy **T3** i **T4** są produktami syntezy wieloetapowej prowadzonej w jednym naczyniu (“one pot”) (patrz Schemat 1).



Schemat 1. Selektowna synteza monobromowanych tiofenów.

Q1. Przypisz struktury związków oznaczone w Schemacie 1 jako **T1**, **T2** do struktur podanych w Tabeli 1. Wpisz w poniższe kwadraty A lub B.

T1

T2

W tym zadaniu:

- zsyntezujesz monobromo pochodną tiofenu używając jednego z katalizatorów z listy podanej poniżej;
- zmierzysz współczynnik załamania światła otrzymanego produktu (n_D)
- porównasz otrzymane wyniki z danymi literaturowymi i zdecydujesz, jaka jest struktura produktu i jaki katalizator miałeś do dyspozycji.

Lista możliwych katalizatorów:

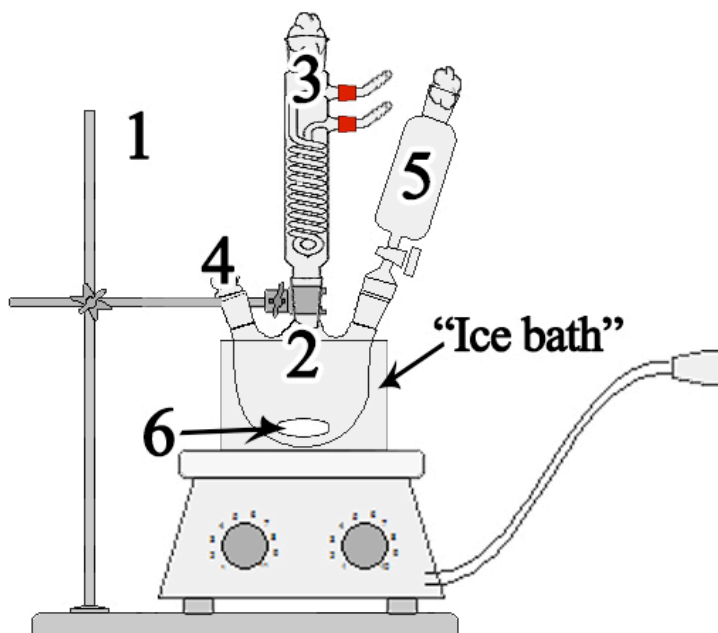
- HClO_4 w CCl_4
- AIBN w CCl_4

PROCEDURA

Uwagi!

- *Schematy używanych w tym zadaniu aparatur są pokazane na Rys. 1 i 2.*
- *Na każdy szlif zawsze załóż teflonową tuleję. Każdy element szklany natychmiast po wykorzystaniu umieść w odpowiednim pojemniku. Pojemnik zawsze szczelnie zamykaj*
- *Podczas pracy z gorącymi elementami aparatury możesz użyć bawełnianych rękawiczek!*

Etap 1. Przytwierdź kolbę trójszyjną, umieszczoną na podgrzewanym, magnetycznym mieszadle magnetycznym, do statywu laboratoryjnego (Rys.1). Przyłącz wkraplacz i chłodnicę zwrotną do odpowiednich miejsc (szyj kolby), a przez otwarty wlot włóż do kolby duży element mieszający. Poproś asystenta o włączenie dopływu wody do chłodnicy wody. (**Nie rób tego samodzielnie!**). Przenieś ilościowo do kolby NBS, używając do tego celu metalowej łopatki i dużego plastikowego lejka. Przelej $\sim 15 \text{ cm}^3$ CCl_4 do 25 cm^3 szklanej zlewki. Przelej $\sim 2/3$ objętości rozpuszczalnika ze zlewki do kolby. Wstrząśnij roztwór katalizatora “Catalyst solution” i dodaj go ilościowo do kolby, przez ten sam plastikowy lejek. Dodaj do kolby resztę rozpuszczalnika ze zlewki. Zatkaj otwartą szyję korkiem. Umieść kolbę w łaźni lodowej wypełnionej wodą i lodem do $\sim 2/3$ jej objętości. Zaczynij mieszać mieszaninę.



Rys. 1. Zestaw potrzebny do przeprowadzenia etapów 1-4 syntezy. Numery na rysunku odpowiadają elementom aparatury ze stron 4-5.

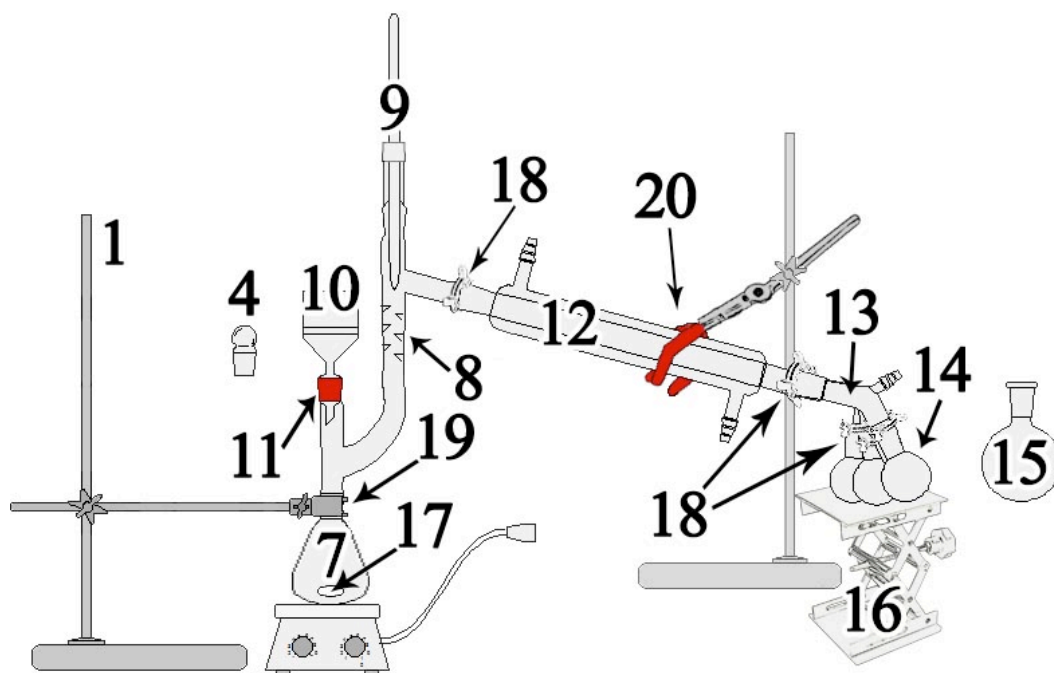
Etap 2. Przenieś ilościowo, przy użyciu dużego plastikowego lejka, roztwór 3-metylotiofenu do wkraplacza. **Kran wkraplacza powinien być zamknięty.** Włóż kawałek bawełnianej waty w otwarty wylot wkraplacza i chłodnicy. Podczas energicznego mieszania dodawaj kroplami, w ciągu ~ 3 min, roztwór 3-metylotiofenu. Następnie zastąp wkraplacz szklanym korkiem. Użyj teflonowej tulei. Usuń łaźnię lodową. Wytrzyj do sucha powierzchnię mieszadła i kolby przy pomocy papierowej chusteczki.

Etap 3. Owiń kolbę folią aluminiową. Włącz grzanie (pozycja 3). Podgrzej mieszaninę do wrzenia i utrzymuj w stanie wrzenia przez 10 min. W tym czasie, kiedy mieszanina wrze, przygotuj łaźnię lodową (~2/3 objętości).

Etap 4. Wyłącz grzanie i ostrożnie (**gorący!**) usuń mieszadło magnetyczne na bok. Zanurz kolbę zaopatrzoną w chłodnicę i korki w łaźni lodowej na około 3-5 min. Od czasu do czasu lekko mieszaj zawartość kolby, aby szybciej ją ochłodzić. Następnie usuń chłodnicę zwrótną i dodaj przez duży lejek włożony do otwartej szyi kolby 0,02 g K_2CO_3 . Zamknij szyję szklanym korkiem i potrząśnij kolbą kilka razy. Zamknij kran doprowadzający wodę, odkręć od chłodnicy mocowania węży. Pozwól wyciec resztkom wody pozostałej w chłodnicy i natychmiast umieść chłodnicę w pojemniku na używane szkło. Usuń łapę utrzymującą kolbę w łaźni lodowej.

Etap 5. Zważ 10 cm³ kolbę (odbieralnik) wraz ze szklanym korkiem, oba te elementy są oznaczone twoim kodem zawodnika. Zapisz tę wartość w arkuszu odpowiedzi. Umieść małe mieszadełko magnetyczne 50 cm³ gruszkowej kolbie destylacyjnej. Przykręć łączniki zastosowane do mocowania węży doprowadzających wodę do chłodnicy Liebiga i przymocuj chłodnicę do statywu przy pomocy czerwonego łącznika. Włącz samodzielnie dopływ wody i upewnij się, że woda nigdzie nie wycieka.

Etap 6. Złóż aparaturę do destylacji tak jak pokazano na Rys. 2, zaopatrując wszystkie szlify w teflonowe tuleje i klipsy. Na początku przyłącz dwie 10 cm³ i jedną 50 cm³ kolby (odbieralniki) do trójkanałowego przedłużacza destylacyjnego (tzw. krówki). Następnie przyłącz wąż próżniowy do krówki i złóż dalej całą aparaturę, umieszczając ją na odpowiedniej wysokości nad mieszadłem magnetycznym. Wykorzystaj regulowany podnośnik laboratoryjny.



Rys. 2. Zestaw potrzebny do przeprowadzenia etapów 5-10 syntezy. Numery na rysunku odpowiadają elementom aparatury ze stron 4-5.

Etap 7. Usuń na bok mieszadło magnetyczne z ogrzewaniem. Włóż szklany lejek ze spiekem do nasadki destylacyjnej Claisena, wykorzystując do uszczelnienia gumowy łącznik. Odkręć wodę w pompce wodnej i włącz cyfrowy manometr. Usuń kolbę trójszyjną z łaźni wodnej i wysusz ją chusteczką papierową. Ostrożnie przenieś mieszaninę reakcyjną z kolby trójszyjnej na lejek ze spiekem. (Uwaga! Jeżeli zrobisz to za szybko, mieszanina może zostać częściowo zassana do zakrzywionej części nasadki). Kiedy skończysz, wyłącz pompkę i zastąp lejek ze spiekem szklanym korkiem, używając teflonowej tulei.

Etap 8. Ściśle owiń kolbę i nasadkę destylacyjną, aż do miejsca przyłączenia termometru, folią aluminiową. Podstaw ponownie mieszadło magnetyczne i włącz mieszanie i grzanie (pozycja 6). **Nie włączaj pompki wodnej!** Zbieraj destylujący rozpuszczalnik do 50 cm³ odbieralnika. Kiedy destylacja rozpuszczalnika będzie zakończona, wyłącz grzanie i mieszanie, i ostrożnie (**gorące!**) usuń na bok mieszadło magnetyczne. Zastąp odbieralnik zawierający wydestylowany rozpuszczalnik nowym 10 cm³ odbieralnikiem. Zamknij 50 cm³ kolbę szklanym korkiem i oddaj ją asystentowi.

Etap 9. Usuń folię i umieść kolbę gruszkową w łaźni lodowej na 2-3 min, aby doprowadzić zawartość do temperatury poniżej temperatury otoczenia. Usuń łaźnię lodową; wysusz kolbę papierową chusteczką. Podstaw pod kolbę ponownie mieszadło magnetyczne (**Uwaga! Mieszadło może być ciągle jeszcze gorące!**). Włącz mieszanie. Owiń szczelnie kolbę folią aluminiową. Włącz pompkę wodną. Kiedy zmniejszone ciśnienie się ustabilizuje (śledź wskazania na cyfrowym manometrze), włącz grzanie (pozycja 6). Zaobserwuj początek destylacji docelowego produktu, zbierz pierwsze 3-5 kropli do dołączonego odbieralnika nie oznaczonego twoim kodem zawodnika. Następnie przekręć “krówkę”, tak aby zbierać właściwy produkt do kolby oznaczonej twoim kodem. Zapisz temperaturę wrzenia i ciśnienie odczytane z cyfrowego manometru w arkuszu odpowiedzi.

Etap 10. Kiedy zbierzesz frakcję docelowego produktu, wyłącz grzanie, usuń folię i ostrożnie (**gorące!**) usuń na bok podgrzewane mieszadło magnetyczne. Ochłódź aparaturę do temperatury otoczenia stosując łaźnię lodową. **Poproś twojego asystenta o odłączenie linii próżniowej.** Odłącz odbieralnik z docelowym produktem i **natychmiast** zamknij go szklanym korkiem oznaczonym twoim kodem zawodnika. Nie próbuj wyciągać teflonowej tulei jeśli zostanie na odbieralniku. Umieść kolbę w 50 cm³ plastikowej zlewce oznaczonej “For the receiver with the product”. Natychmiast przyłącz nowy odbieralnik na miejscu odłączonego odbieralnika i przymocuj go klipsem. **Pozostaw aparaturę w obecnej wersji.**

Etap 11. Zmierz współczynnik załamania światła (**przed zważeniem**) według instrukcji poniżej. Zanotuj temperaturę pokazywaną przez refraktometr.

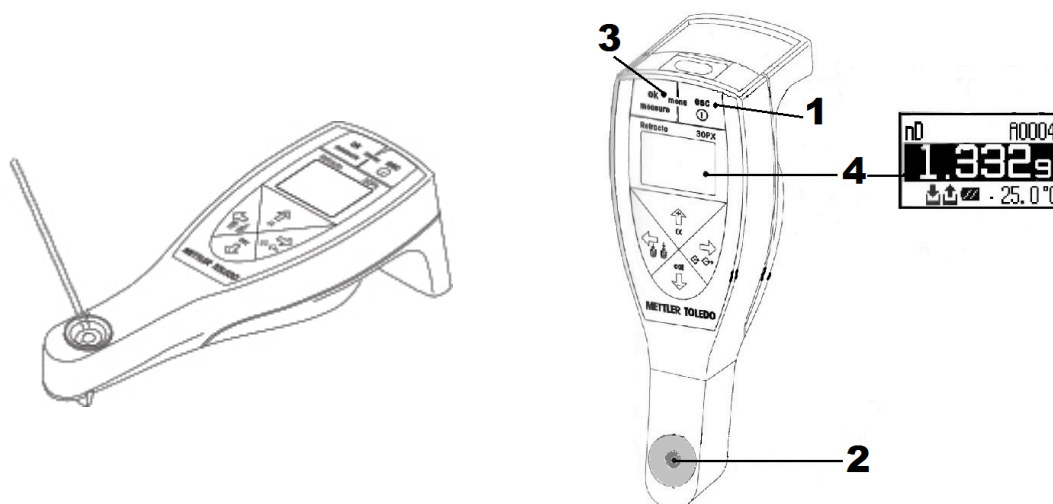
Zważ odbieralnik zawierający docelowy produkt wraz z oznaczonym kodem zawodnika korkiem. Oblicz masę i wydajność (załóż, że masa teflonowej tulei wynosi 149 mg). Masa molowa 3-metylotiofenu i produktu wynosi, odpowiednio, 98 i 177 g mol⁻¹.

Q2. Zapisz wszystkie wyniki w poniższej Tabeli.

#	Parametry /Charakterystyka	Wartość	Jednostki
1	Masa odbieralnika z korkiem, oba elementy są oznaczone kodem zawodnika		g
2	Masa produktu		g
3	Wydajność produktu		%
4	Współczynnik załamania światła produktu		-
5	Temperatura zanotowana z refraktometru		°C
6	Temperatura wrzenia		°C

7	Ciśnienie w temp. wrzenia		mmHg
---	---------------------------	--	------

REFRACTO 30GS – INSTRUKCJA OBSŁUGI



Rys. 3. Korzystanie z Refracto 30GS

1. Aby włączyć Refracto 30GS, naciśnij i przytrzymaj przycisk “ESC” (1) aż pojawi się obraz na wyświetlaczu. Przyrząd jest gotowy do użycia. Przyrząd wyłącza się automatycznie, jeśli nie jest używany przez 10 min.
2. Wyczyść celę i szklany pręt chusteczką papierową zwilżoną rozpuszczalnikiem z tryskawki oznaczonej “cleaning solvent”. Osusz oba elementy kolejną suchą papierową chusteczką.
3. Upewnij się, że próbka osiągnęła temperaturę otoczenia i jest homogenna.
4. Wpuść 2-3 krople próbki do celi pomiarowej (2) za pomocą szklanego pręta. t
5. Rozpocznij pomiar naciskając i przytrzymując przycisk (3), aż usłyszysz dźwięk (beep).
6. Odczytaj wartość współczynnika załamania światła i temperatury z cyfrowego wyświetlacza (4) i zapisz je w arkuszu odpowiedzi.
7. Oczyszczyć celę i szklany pręt.

Q3. Porównując otrzymane dane z danymi literaturowymi, narysuj strukturę produktu i otrzymanego katalizatora.

Otrzymany produkt	użyty katalizator

Q4. Narysuj struktury reaktywnych produktów pośrednich, opartych na strukturze 3-metylotiofenu, które prowadzą do selektywnych produktów w przypadkach **T1** i **T2**.

T1	T2

Q5. Podaj produkt (**T1** lub **T2**) powstający w wyniku bezpośredniego bromowania 3-metylotiofenu NBS w podanych warunkach/używany katalizatorze.

ZnBr ₂	
Nadtlenek dibenzoilu	
LiBr w AcOH	
Światło w zakresie widzialnym lub w zakresie UV	

Q6. W syntetycznych ścieżkach prowadzących do powstania **T3** and **T4**, przedstawionych na Schemacie 1, narysuj struktury związków tworzonych w pierwszych etapach każdej ścieżki syntetycznej.

T3	T4

ZADANIE LABORATORYJNE 2. Analiza roztworu powstałego po rozтворzeniu stopu chromowo-wanadowego

Antyferromagnetyki stanowią obiecującą klasę materiałów, które mogą posłużyć do konstrukcji układów pamięci o ultrawysokiej gęstości zapisu danych; doskonałym tego przykładem jest najmniejszy na świecie bit pamięci magnetycznej, oparty na zaledwie 12 atomach. Stopy wanadowo-chromowe wykazują właściwości antyferromagnetyczne w temperaturach poniżej zera. Jest oczywiste, że skład stopów używanych w różnych nowoczesnych rozwiązaniach technologicznych musi być dokładnie kontrolowany.

Rozwiązując poniższe zadanie, poddasz analizie wodny roztwór, odpowiadający swoim składem produktom roztwarzania próbki stopu wanadowo-chromowego. Zadanie składa się z dwóch części:

- I.** Pierwsza z nich polega na utlenianiu wanadylu (VO^{2+}) do wanadanu (VO_3^-) w roztworze testowym za pomocą nadmanganianu potasu, a następnie na oznaczaniu **wanadu** (pamiętaj, że chrom(III) w tych warunkach nie ulega utlenieniu).
- II.** Druga część polega na utlenianiu roztworu testowego za pomocą nadsiarczanu amonu, a następnie na miareczkowym oznaczaniu **całkowitej zawartości wanadu i chromu** za pomocą soli Mohra (siarczanu żelaza(II) i amonu).

Procedura

Ważne uwagi!

- *Zawartość wanadu i chromu powinna być obliczona i podana w mg na 100 cm³ roztworu testowego.*
- *Rozpocznij rozwiązywanie tego zadania od części A, ponieważ potrzebny będzie pewien czas na utlenianie roztworu wzorcowego, który zostanie poddany analizie w części C.*
- *Pipeta miarowa o objętości 10,00 cm³ ma dwie linie podziałki. Należy odpipetować objętość między tymi dwiema liniami.*

Część A. Przygotowanie roztworu do oznaczania całkowitej zawartości wanadu i chromu.

1. Przenieś próbkę 10,00 cm³ **roztworu testowego** do zlewki o poj. 150 cm³ i – za pomocą cylindra miarowego o obj. 25 cm³ - dodaj 20 cm³ 1 mol dm⁻³ roztworu kwasu siarkowego.
2. Dodaj 6-8 kropli 0,3% roztworu azotanu srebra (katalizatora) i ogrzewaj mieszaninę na płytce grzejnej do temp. 70–80°C (położenie 3) do czasu, aż zauważysz kondensujące się na ścianie zlewki krople wody.
3. Za pomocą cylindra miarowego o obj. 100 cm³ dodaj 20 cm³ 10% roztworu nadsiarczanu amonu do ogrzewanej mieszaniny.
4. Kontynuuj ogrzewanie i zwróć uwagę na pojawienie się **żółtej** barwy, świadczącej o powstawaniu dichromianu.

Ważna uwaga: *W trakcie ogrzewania mieszaniny możesz przeprowadzić oznaczanie wanadu (Część B, 1-6).*

5. Po pojawieniu się żółtej barwy kontynuuj ogrzewanie przez 10-15 min (położenie 3), aby doprowadzić do rozkładu nadmiaru nadsiarczanu amonu (rozkład ten jest zakończony, kiedy nie widać już małych pęcherzyków powstających w roztworze).
6. Ochłódź roztwór do **temperatury otoczenia**.
7. **Ilościowo** przenieś roztwór ze zlewki o poj. 150 cm³ do **kolby miarowej o poj. 100 cm³**, rozcieńcz do kreski wodą destylowaną, zatkać kolbę korkiem i starannie wymieszaj jej zawartość.

Część B. Miareczkowe oznaczanie wanadu

1. Przenieś próbkę 5,00 cm³ roztworu testowego do kolbki Erlenmeyera za pomocą pipety z podziałką.

Uwaga! *Pipeta o obj. 5,00 cm³ z podziałką opróżnia się sama do żądanej objętości.*

2. Ostrożnie dodaj kroplami roztwór 0,03 mol dm⁻³ nadmanganianu potasu, wstrząsając zawartość kolbki po dodaniu każdej kropli, aż pojawi się słabioróżowe zabarwienie. Upewnij się, że ta słabioróżowa barwa jest trwała. Usuń nadmiar nadmanganianu potasu przez dodanie, kroplami, 0,03 mol dm⁻³ roztworu kwasu szczawiowego. Po dodaniu każdej kropli potrząsaj kolbką, aż słabioróżowe zabarwienie zmieni się na **bladoniebieskie**. Odstaw roztwór na ok. 1 min, aby upewnić się, że kolor różowy znikł całkowicie.

3. Za pomocą cylindra z podziałką o poj. 25 cm^3 przenieś 10 cm^3 1 mol dm^{-3} roztworu H_2SO_4 do kolbki Erlenmeyera.
4. Dodaj 2–3 (**nie więcej!**) kropli wskaźnika do kolbki Erlenmeyera i energicznie wytrząśnij jej zawartość. Odstaw kolbkę na 2-3 minuty i obserwuj pojawienie się **purpurowej** barwy roztworu.
5. Napełnij biuretę roztworem soli Mohra. Dla wyprowadzenia nadmiaru roztworu soli Mohra z biurety użyj 100 cm^3 plastikowej zlewki z napisem “Waste”. Zapisz początkowy odczyt zawartości biurety.
6. Miareczkuj roztwór w kolbce Erlenmeyera roztworem soli Mohra aż do zmiany barwy na **czysto jasnozieloną**, poprzez brązowawo-szarą.
7. Zapisz końcowy odczyt biurety. W miarę potrzeby powtórz miareczkowania.

Q1. Wypełnij Tabelę 2.

Table 2. Oznaczanie wanadu

Miareczkowanie №	1	2	3			
Początkowy odczyt biurety, cm^3						
Końcowy odczyt biurety, cm^3						
Zużyta objętość, cm^3						
Ostatecznie przyjęta objętość, V_1 _____ cm^3						

Część C. Miareczkowe oznaczanie całkowitej zawartości wanadu i chromu w roztworze testowym.

1. Przemyj pipetę miarową o poj. $10,00\text{ cm}^3$ wodą destylowaną i przepłucz ją roztworem przygotowanym w kolbie miarowej o poj. 100 cm^3 (otrzymanym w części A).
2. Odpipetuj próbkę $10,00\text{ cm}^3$ roztworu do kolbki Erlenmeyera i za pomocą cylindra miarowego o poj. 25 cm^3 dodaj 10 cm^3 1 mol dm^{-3} roztworu H_2SO_4 .
3. Dodaj 3-4 krople wskaźnika. Energicznie wstrząśnij kolbką i odstaw ją na 3-4 minuty. Zaobserwuj pojawienie się **czzerwonej** barwy.
4. Napełnij biuretę roztworem soli Mohra. Użyj plastikowej zlewki o poj. 100 cm^3 , oznaczonej “Waste” do wyprowadzenia nadmiaru soli Mohra z biurety. Zapisz początkowy odczyt biurety.
5. Miareczkuj roztwór w kolbce roztworem soli Mohra do zmiany barwy na **jasnożółto-zieloną**.
6. Zapisz końcowy odczyt biurety. W miarę potrzeby powtórz miareczkowania.

Q2. Wypełnij Tabelę 3.

Tabela 3. Oznaczanie całkowitej zawartości wanadu i chromu

Miareczkowanie nr	1	2	3			
Początkowy odczyt biurety, cm ³						
Końcowy odczyt biurety, cm ³						
Zużyta objętość, cm ³						
Ostatecznie przyjęta objętość, V_2 _____ cm ³						

Część D. Pytania i analiza danych

Q3. Napisz uzgodnione równania reakcji chemicznych, zachodzących w trakcie:

- a) utleniania roztworu testowego **nadmanganianem potasu**
- b) miareczkowania wanadanu roztworem soli Mohra

a)	
b)	= VOSO ₄

Q4. Napisz uzgodnione równania reakcji chemicznych, zachodzących w trakcie:

- a) Utleniania roztworu testowego **nadsiarczanem amonu**
- b) Miareczkowania utlenionego roztworu testowego solą Mohra

Q5. Oblicz stężenia a) V(IV) i b) Cr(III) w roztworze testowym. Oblicz zawartość metali w **mg na 100 cm³ roztworu testowego**.

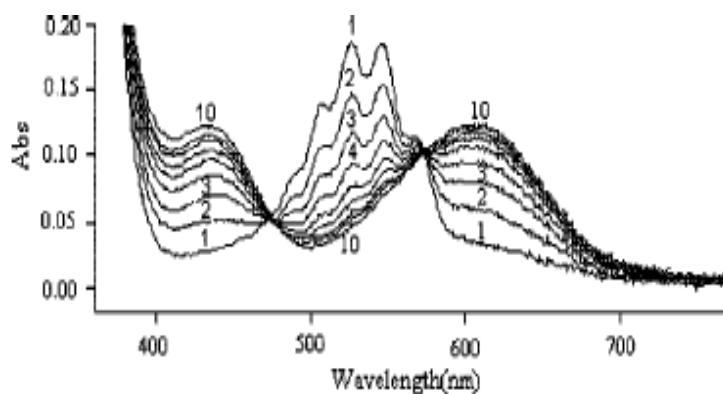
Q6. Powyższy sposób postępowania nie może być zastosowany do oznaczania wanadu i chromu w stali, jeśli została ona roztworzona za pomocą stężonego roztworu HCl. Podaj równania dwóch reakcji wyjaśniające przyczyny tej sytuacji.

ZADANIE LABORATORYJNE 3. Kinetyczne oznaczanie diklofenaku (DCF)

W ciągu ostatniej dekady intensywnie rozwijane są metody kinetyczne oznaczania leków, z detekcją spektrofotometryczną, ze względu na wiele korzystnych cech takiego sposobu postępowania, w tym – prostotę, ekonomiczną opłacalność, dostępność w większości laboratoriów zajmujących się kontrolą jakości i poprawioną selektywność. Rozwiązując niniejsze zadanie:

- Wykonasz kinetyczne oznaczenie diklofenaku (DCF) w preparacie farmaceutycznym poprzez śledzenie postępu reakcji utleniania tego leku.
- Wyznaczysz rząd reakcji względem DCF

Q1. Zmiany widmowe zachodzące w trakcie utleniania DCF za pomocą KMnO_4 pokazane są na rys. 4 (cyfry 1-10 odzwierciedlają postęp reakcji). Wypełnij tabelę poniżej, podając, które długości fali mogą być stosowane do fotometrycznego, kinetycznego oznaczania DCF. W każdym przypadku wskaż kierunek zmian absorbancji (wzrost oznacz przez $\uparrow$, a obniżanie się – przez $\downarrow$).



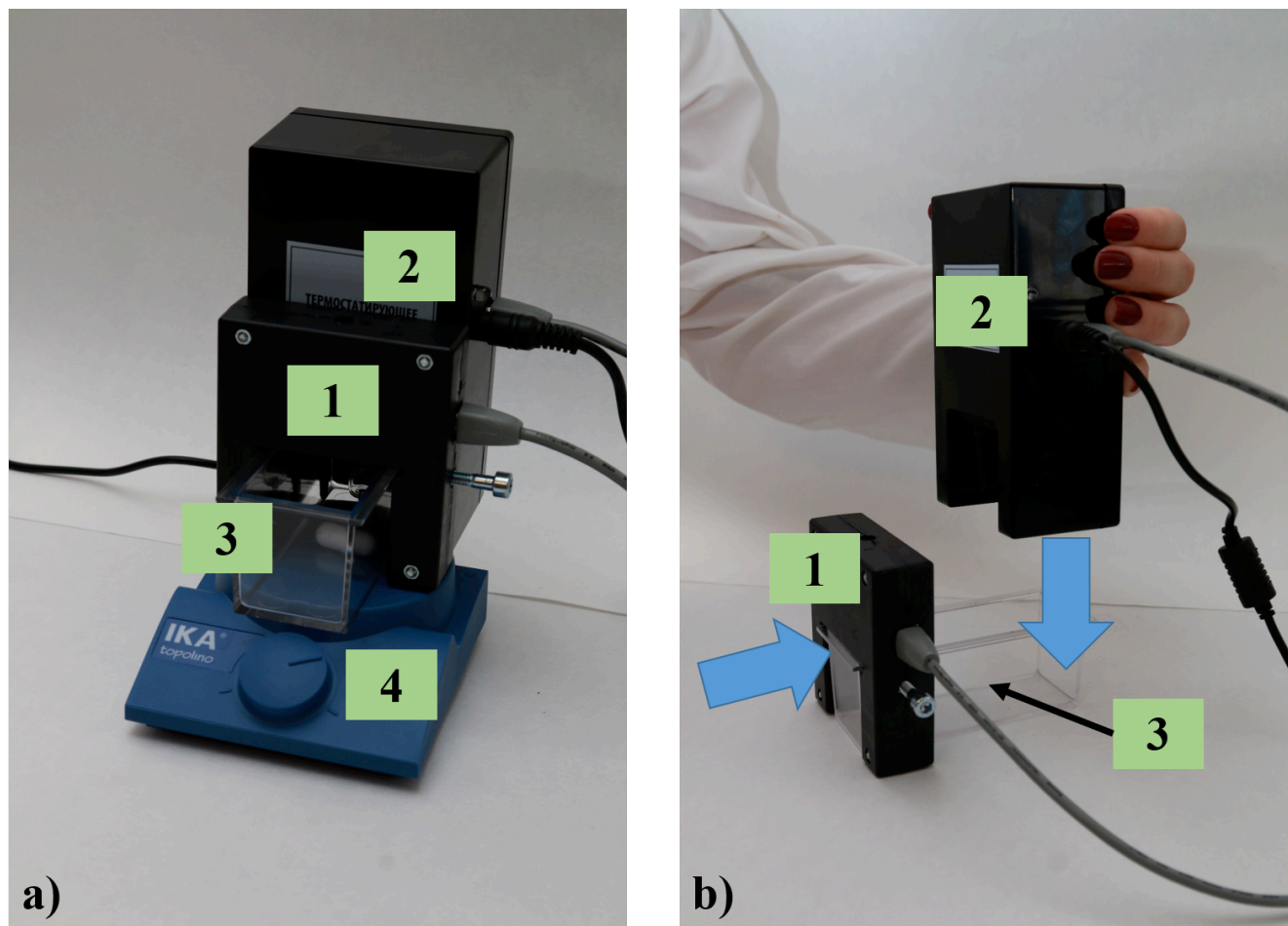
Rys. 4. Utlenianie DCF za pomocą KMnO_4

#	Długość fali, nm	<i>Tak</i> lub <i>Nie</i> i kierunek zmiany
1	420	
2	480	
3	520	
4	580	
5	610	

Sposób postępowania

Część A. Zestawienie sprzętu laboratoryjnego

Zestaw aparaturę zgodnie z rysunkiem 5. Połącz fotometr (1) o ustalonej długości fali 525 nm i termostat (2) z netbookiem za pomocą gniazd USB. Za pomocą kabla oznaczonego “Thermo” podłącz termostat do zasilacza sieciowego na Twoim stanowisku pracy. Połóż kuwetę optyczną (3) na mieszadle magnetycznym (4), przesun kuwetę przez fotometr wkładając ją z boku (niemożliwe jest wprowadzenie z góry do dołu) i umieść termostat na kuwecie, przesuwając go z góry na dół (Rys. 5b).



Rys. 5. Zestaw laboratoryjny

Wskazówki!

- *Podłącz zasilanie netbooka przed jego włączeniem.*
- *Podłącz wszystkie elementy aparatury (fotometr i termostat) przed włączeniem netbooka. Włącz zasilanie myszy.*
- *Jeśli po uruchomieniu oprogramowania pojawia się tylko jedno okno (określane w dalszej części jako Pattern), zamiast dwóch, wyjdź z programu i uruchom go ponownie.*
- *W trakcie pomiaru nie odłączaj ŻADNEGO urządzenia od gniazda USB. Jeśli jednak do tego dojdzie, zobaczysz ostrzeżenie na ekranie. Wyjdź wtedy z programu i uruchom go ponownie.*
- *Jeśli Twój netbook przejdzie w stan uśpienia, kliknij przycisk “Setup” w oknie “Measurements” na planie wykresu absorpcji, kiedy wznawiasz eksperyment.*
- *Jeśli zaobserwujesz chaotyczne zmiany temperatury na ekranie, zatrzymaj i ponownie uruchom pomiar.*

Część B. Sporządzanie wykresu krzywej kalibracyjnej.

Wszystkie pomiary konieczne do sporządzenia krzywej kalibracyjnej prowadzone są w temp. 30°C, dla ustalonych początkowych stężeń KMnO_4 i H_2SO_4 . Stężenie DCF zmieniane jest poprzez stosowanie 4 różnych próbek (o objętościach 0,2, 0,4, 0,6, i 0,8 cm^3) podstawowego roztworu DCF.

- 1) Za pomocą cylindra miarowego przenieś 5 cm^3 1 mol dm^{-3} roztworu H_2SO_4 , a za pomocą pipety o poj. $2\text{ cm}^3 - 0,2\text{ cm}^3$ podstawowego roztworu DCF – do kolbki miarowej o poj. 100 cm^3 , rozcieńcz wodą destylowaną do kreski, zamknij kolbkę korkiem i starannie wymieszaj jej zawartość.
- 2) Przenieś zawartość kolbki do kuwety, umieść w niej mieszadło magnetyczne o średnim rozmiarze i włącz mieszadło magnetyczne. Ustaw szybkość mieszania na wartości pokazanej na rys. 5a, aby zapewnić intensywne mieszanie.
- 3) Uruchom oprogramowanie «*Chemistry-Practicum*» na netbooku. Program automatycznie wykryje zewnętrzne urządzenia (sensory). Wyświetlą się dwa schematy wykresów (absorbancji/ekstynkcji/gęstości optycznej, D , vs. t (s); oraz temperatury T ($^{\circ}\text{C}$) vs. t (s)).
- 4) W paskach Menu ustaw następujące parametry odpowiednich wykresów (rys. 6):
 - Na planie wykresu absorbancji kliknij ikonę  obok przycisku  («Fixes X-axis maximum on screen»). Cały wykres zostanie wtedy dopasowany do ekranu.
 - Kliknij przycisk  («Sets the Y range») na planie wykresu absorbancji i ustaw zakres absorbancji (oś rzędnych) jako od -0.1 do 1.1.
 - Wprowadź “2” (zamiast “1”) w okienku przedziału pomiarowego (*box of the measurements interval*) na planie wykresu absorbancji.
 - Wybierz opcję «Precisely» w okienku «Precisely/Roughly» na planie wykresu temperatury, następnie kliknij przycisk « $T = X$ » i ustaw żadaną temperaturę 30°C w wyskakującym okienku.
 - Skalibruj fotometr, klikając przycisk «Setup» w okienku “Measurements” na planie wykresu absorbancji.

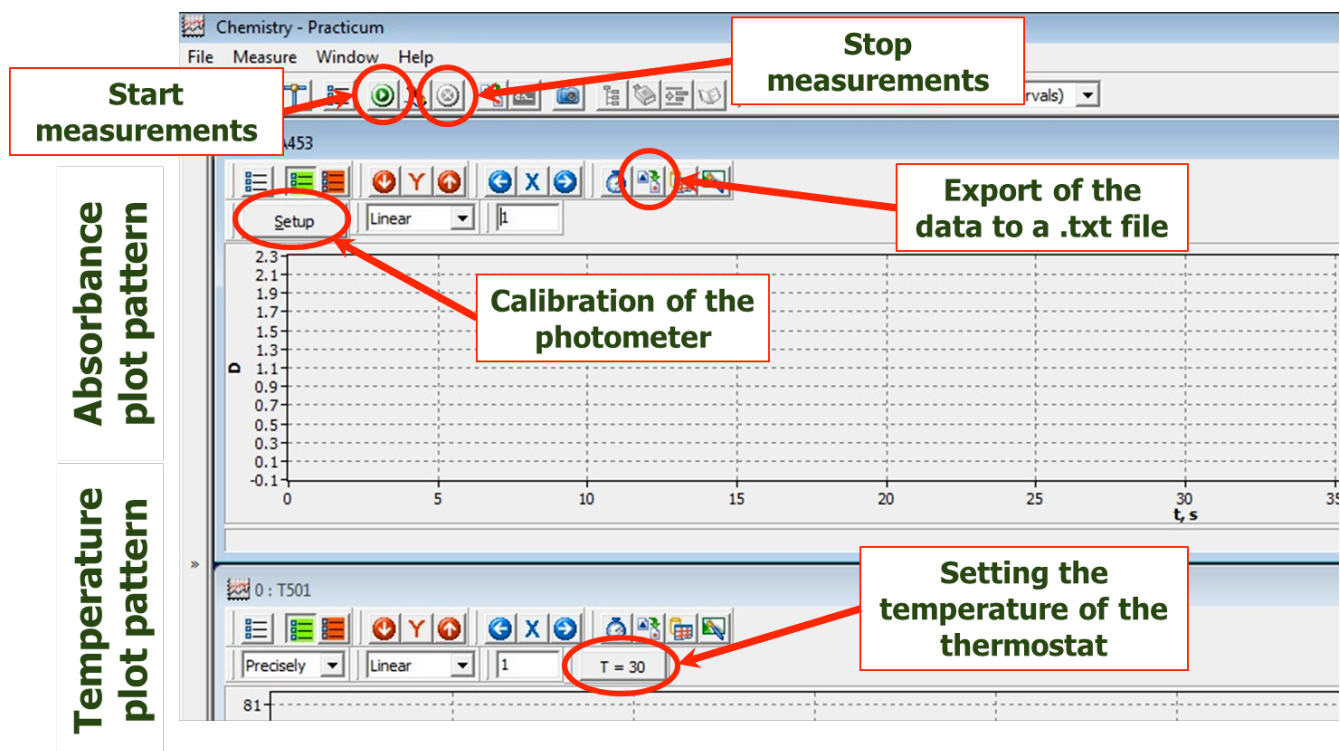


Fig. 6. Ekran programu “Chemistry-Practicum”

Ważna uwaga! Ustawianie parametrów (step 4) potrzebne jest tylko przed pierwszym pomiarem.

- 5) Kliknij przycisk  («Start measure for chosen sensors»), aby włączyć termostat i obserwuj lampę, która ogrzewa roztwór w kuwecie. Monitoruj aktualną temperaturę podawaną w linii powyżej wykresu. Poczekaj, aż lampa w termostacie się wyłączy, co oznacza, iż temperatura osiągnęła ustawioną wartość. Zatrzymaj pomiar, klikając przycisk  (jest aktywny i przybiera barwę czerwono-pomarańczową, gdy pomiar jest włączony).
- 6) Kliknij dowolne miejsce na planie wykresu absorbancji, aby go aktywować. Za pomocą pipety o obj. 2 cm³ pobierz 2 cm³ roztworu KMnO₄. Naciśnij przycisk  («Start measure for chosen sensors») na pasku Menu okienka “Measurements” i szybko wyprowadź (przez naciśnięcie tłoka pipety) roztwór nadmanganianu z pipety do kuwety.

Ważna uwaga! Upewnij się, że temperatura w kuwecie wynosi 30°C przed dodaniem roztworu KMnO₄!

- 7) Obserwuj na ekranie przebieg krzywej kinetycznej. Kontynuuj pomiar przez 50 s po po dodaniu roztworu KMnO₄, następnie zatrzymaj pomiar klikając na przycisk  «Stop measurements».

- 8) Zapisz dane klikając przycisk  («Export all the data collected in an external file») na pasku Menu planu wykresu absorbancji, wybierz **Desktop** i wprowadź nazwę pliku “DCF2” (zmień nazwę na “DCF4” lub “DCF6” lub “DCF8” w kolejnych eksperymentach).

Ważne uwagi!

- *Używaj nazw wyłącznie w podanym formacie!*
 - *Przed rozpoczęciem nowego eksperymentu zawsze zapisuj dane na pulpicie “Desktop”, w przeciwnym razie aktualny zestaw danych zostanie utracony po kliknięciu przycisku .*
 - *Upewnij się, że plan wykresu absorbancji (“absorbance plot pattern”) jest aktywny w trakcie eksportu danych, w przeciwnym wypadku dokonasz eksportu niewłaściwych wyników. W przypadku, gdy nie wybierzesz żadnego planu wykresu, zauważysz ostrzeżenie.*
- 9) Opróżnij kuwetę do butli z etykietą “Waste” i starannie umyj kuwetę wodą destylowaną. Użyj czarnego magnesu po zewnętrznej stronie kuwety, aby zapobiec wypadnięciu z niej mieszađelka do butli “Waste” w trakcie mycia. Starannie wytrzyj zewnętrzne powierzchnie kuwety chusteczką higieniczną. Również za pomocą chusteczki wytrzyj lampę termostatu.
- 10) Powtórz etapy 1), 2) 5)-9) dla innych objętości podstawowego roztworu DCF.

Część C.

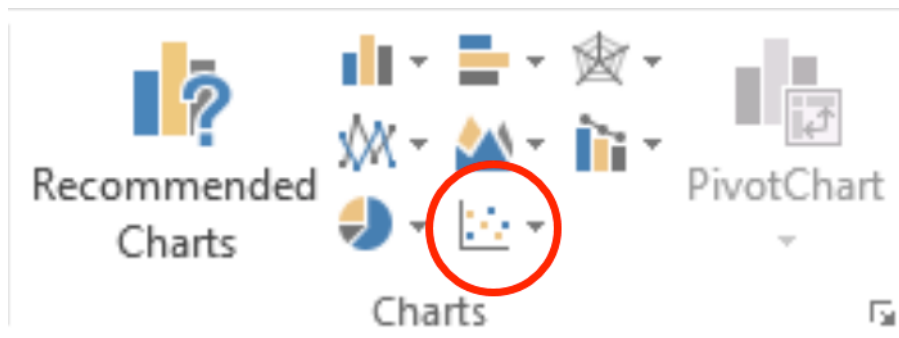
1. Badanie leku zawierającego DCF (“Control”)

- 1) Umyj kolbę miarową i przygotuj mieszaninę według opisu powyżej, używając próbki leku “Control” o obj. $0,4\text{ cm}^3$, zamiast podstawowego roztworu DCF.
- 2) Powtórz etapy postępowania 1), 2), 5)-9) opisane w części B. Przy zapisywaniu danych nazwij plik: “DCFmed”.
- 3) W miarę potrzeby powtórz pomiar dla preparatu “Control”.

2. Analiza danych eksperymentalnych

- 1) Za pomocą programu Excel otwórz plik Excela na swoim pendrivie. Jeden po drugim otwórz zapisane przez Ciebie pliki danych w programie Notepad przez dwukrotne ich kliknięcie na pulpicie (Desktop). Na pasku Menu wybierz “Choose Edit/Select All”, następnie kliknij prawym przyciskiem myszy i skopiuj wybrane dane do arkusza Excela z odpowiednią nazwą (objętość dodanego DCF lub “DCFmed”), wybierając Edit/Paste na pasku Menu. Zobaczysz dane eksperymentalne w arkuszu Excela (czas, s, w kolumnie A i absorbancję w kolumnie B).

- 2) Zignoruj wartości przed osiągnięciem maksimum. Wybierz kolumny A i B, a następnie sporządź wykres danych. Użyj ikony “Insert Scatter” pokazanej na rys. 7.



Rysunek 7. Położenie ikony “Insert Scatter”

- 3) Wybierz początkowy liniowy przebieg pozostałej krzywej (15 do 20 punktów danych), zastosuj liniową aproksymację przez dodanie liniowej regresji (*linear trend line*) i przenieś parametry do obszaru wykresu. Upewnij się, że wartość r^2 przekracza 0,98. Jeśli to potrzebne, zmniejsz liczbę punktów danych eksperymentalnych do wykresu przez usunięcie danych później rejestrowanych. Nadal zawsze poszukuj możliwie szerokiego zakresu danych eksperymentalnych, zapewniających docelową wartość r^2 . Wyznacz wartość początkowej szybkości zmiany absorbancji, v_0 .

Uwaga! Otrzymasz zero punktów za tę część zadania, jeśli pokazany na wykresie zestaw danych obejmuje mniej niż 12 wartości.

- 4) W analogiczny sposób przeanalizuj dane eksperymentalne otrzymane dla innych stężeń DCF i dla roztworu leku “Control” (plik “DCFmed”).
- 5) Oblicz stężenia DCF concentrations w mieszaninach reakcyjnych (w mg/L). Zapisz stężenia DCF i początkowe szybkości w odpowiednich komórkach “Results” arkusza Excela.
- 6) Wykonaj wykres krzywej kalibracyjnej w arkuszu “Results” i użyj go do oznaczenia stężenia DCF w analizowanej mieszaninie przygotowanej z leku (“Control”). W odpowiednich komórkach “Results” arkusza Excela umieść współczynniki liniowej aproksymacji wykresu kalibracyjnego. Oblicz stężenie DCF w leku.
- 7) Zapisz przyjętą ostatecznie wartość w komórce F10 arkusza “Results”.
- 8) W arkuszu “Results” Excela, wyznacz graficznie rząd reakcji względem DCF i zapisz jego dokładną otrzymaną wartość w komórce I3.
- 9) Po zakończeniu pracy zapisz swój plik i zaproś asystenta, aby pokazać mu, że masz dane eksperymentalne zapisane w pliku Excela. Złóż swój podpis i uzyskaj także podpis asystenta.

Ważna uwaga! Tylko dane zapisane na pendrivie będą traktowane jako wyniki rozwiązywania zadania.

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

ZADANIE 1

1.1.

Amoniak:

$$Q = v\Delta H_{\text{par}} = 21,3 \text{ kJ};$$

$$W = vC_{V(\text{gaz})}(T_2 - T_1) = 2,67 \text{ kJ}.$$

Chlorodifluorometan:

$$Q = v\Delta H_{\text{par}} = 20,0 \text{ kJ};$$

$$W = vC_{V(\text{gaz})} \cdot (T_2 - T_1) = 4,88 \text{ kJ}.$$

1.2.

$$U \quad H \quad \textcircled{S} \quad G \quad V$$

1.3.

Amoniak:

$$COP = Q/W = 7,98$$

Chlorodifluorometan:

$$COP = Q/W = 4,10$$

2.1. pkt (c).

2.2. pkt (d)

2.3. pkt (a)

3.

CF₃CH₂F

$$COP = \Delta H_{\text{vap}} / (C_{V(\text{gas})}(T_2 - T_1)) = 2,80; \text{ Odp. NIE}$$

CF₃CF=CH₂

$$COP = \Delta H_{\text{vap}} / (C_{V(\text{gas})}(T_2 - T_1)) = 1,59; \text{ Odp. NIE}$$

$$4.1. T_0 = 10,4 + 1114 / (4,87 - \log p_1) = 264 \text{ K}$$

$$\Delta V = (vRT_1 / p_1) - (xvRT_0 / p_1) = 6,7 \text{ dm}^3$$

$$Q = \Delta H = \Delta U + p_1 \Delta V = \Delta U (\text{frakcja ciekła}) + \Delta U (\text{frakcja gazowa}) + p_1 \Delta V =$$

$$= \Delta U (\text{parowanie frakcji ciekłej w temp. } T_0) + \Delta U (\text{ogrzewanie odparowanej frakcji ciekłej do temp. } T_1) + \\ + \Delta U (\text{frakcji gazowej}) + p_1 \Delta V =$$

$$= v(1-x)(\Delta H_{\text{par}} - RT_{\text{par}} + (C_{V(\text{gaz})} - C_{V(\text{ciecz})})(T_0 - T_{\text{par}})) + vC_{V(\text{gaz})}(T_1 - T_0) + p_1 \Delta V = 19,8 \text{ kJ}$$

lub

$$Q = v(1-x)(\Delta H_{\text{par}} + (C_{V(\text{gaz})} + R - C_{V(\text{ciecz})})(T_0 - T_{\text{par}})) + v(C_{V(\text{gaz})} + R)(T_1 - T_0) = 19,8 \text{ kJ}$$

$$4.2. W = vC_{V(\text{gaz})}(T_2 - T_1) = 3,15 \text{ kJ}$$

$$COP = Q/W = 6,3$$

4.3. W punktach 0 i 3 energie wewnętrzne czynników chłodniczych są równe. Zatem:

$$x \cdot (\Delta H_{\text{par}} - RT_{\text{par}} + (C_{V(\text{gaz})} - C_{V(\text{ciecz})})(T_0 - T_{\text{par}})) + C_{V(\text{ciecz})} (T_0 - T_3) = 0,$$

$$T_3 = 298 \text{ K}.$$

4.4. pkt. (c). Komentarz: wartość COP ulegnie obniżeniu, ponieważ zmniejsza się długość linii 0-1 lub dlatego, że x (p. 4.3) rośnie i równowagowa mieszanina o temperaturze T_0 zawiera mniej cieczy, zatem mniej ciepła Q potrzeba do jej odparowania.

ZADANIE 2.

1.1. Wartość I powinna rosnąć ze wzrostem $[Ac]_0$, dla $[In]_0 = \text{const}$, ponieważ wtedy większa część produktu przejściowego R wejdzie w reakcję (3c). Maksymalna wartość I osiągnięta zostanie, gdy cała ilość R przereaguje w procesie (3c), a zatem $I_{\infty} = 1/\beta$.

1.2. Mechanizm Szyłowa składa się z początkowej reakcji:



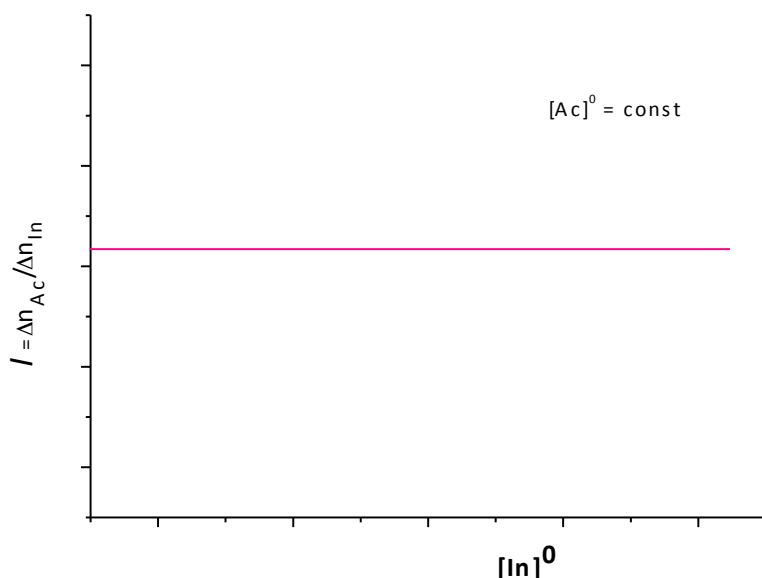
i dwóch konkurencyjnych reakcji:



Szybkości przemiany In i Ac są wyznaczane, odpowiednio, przez szybkości reakcji (3a) i (3c), w sposób wynikający z przybliżenia stanu stacjonarnego względem R:

$$\frac{r(3c)}{r(3a)} = \frac{k(3c)[R][Ac]}{k(3a)[A][In]} = \frac{k(3c)[Ac] \times \frac{k(3a)[A][In]}{k(3c)[Ac] + k(3b)}}{k(3a)[A][In]} = \frac{k(3c)[Ac]}{k(3c)[Ac] + k(3b)}$$

Wynika z tego, że stosunek dwóch szybkości nie zależy od początkowego stężenia $[In]_0$, a także I od niego nie zależy. Na wykresie oznacza to prostą poziomą linię, równoległą do osi $[In]_0$:



1.3. W tym przypadku I będzie stale rosnać ze wzrostem $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, dla $[In]_0 = \text{const}$. Szybkość reakcji (4b) może stać się tak wysoka, że przemiana **In** w reakcji (4a) stanie się znikoma i pomijalna. Zatem $I \rightarrow \infty$, jeśli $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, dla $[In]_0 = \text{const}$.

2.1. Standardowa entalpia swobodna reakcji (5) w 600 K wynosi 66 kJ/mol. Odpowiadająca tej wartości stała równowagi wynosi:

$$K = e^{-66000/8.314/600} = 1.8 \cdot 10^{-6} = k_5 / k_{-5}.$$

Rozważana jest dynamika reakcji dla standardowych ciśnień wszystkich substratów i produktów.

Stosunek szybkości reakcji prostej i odwrotnej wynosi:

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \frac{k_5[Br][H_2]}{k_{-5}[HBr][H]} = \frac{k_5}{k_{-5}} = 1.8 \cdot 10^{-6}$$

2.2. Warunek stanu stacjonarnego jest taki sam dla obu rodników, np. dla rodnika H:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_5[Br][H_2] - k_{-5}[HBr][H] - k_6[H][Br_2] = 0$$

$$\frac{[H]}{[Br]} = \frac{k_5[H_2]}{k_{-5}[HBr] + k_6[Br_2]}$$

Stężenia wszystkich obojętnych cząsteczek są jednakowe (odpowiadają one ciśnieniu 1 bara), zatem:

$$\frac{[H]}{[Br]} = \frac{k_5}{k_{-5} + k_6} = \frac{k_5 / k_{-5}}{1 + k_6 / k_{-5}} = \frac{1.8 \cdot 10^{-6}}{1 + 10} = 1.6 \cdot 10^{-7}$$

Entalpia swobodna reakcji (5) wynosi w tych warunkach:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[H][HBr]}{[Br][H_2]} = 66 + 8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 600 \cdot \ln(1.6 \cdot 10^{-7}) = -12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Stosunek szybkości reakcji wynosi:

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \frac{k_5[\text{Br}][\text{H}_2]}{k_{-5}[\text{HBr}][\text{H}]} = \frac{k_5}{k_{-5}} \frac{[\text{Br}]}{[\text{H}]} = \frac{k_5}{k_{-5}} \frac{1+k_6/k_{-5}}{k_5/k_{-5}} = 1 + \frac{k_6}{k_{-5}} = 11$$

3. Zgodnie z II zasadą termodynamiki musi być spełniony następujący warunek:

$$\frac{\Delta G_{\text{Syst}}}{\Delta t} = \Delta G(7) \times r_7 + \Delta G(8) \times r_8 \leq 0$$

Zatem:

$$r_7 \leq \frac{-\Delta G(8)}{\Delta G(7)} r_8 = \frac{481.2}{46.0} \cdot 6.0 \cdot 10^{-8} = 6.3 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

Jest to to maksymalna możliwa szybkość sprzężonej reakcji.

ZADANIE 3.

1.1 Cooperation: $\beta > 1$

Konkurencja: $0 < \beta < 1$

Niezależność: $\beta = 1$

$$1.2. K = \frac{[\text{HG}_2]}{[\text{HG}_b][\text{G}]} = \frac{[\text{HG}_2]}{[\text{HG}_a][\text{G}]} \cdot \frac{[\text{HG}_a]}{[\text{HG}_b]} = \beta K_b \cdot \frac{K_a}{K_b} = \beta K_a$$

2.1. Z relacji $K_b = 2K_a$ wynika: $[\text{HG}_b] = 2[\text{HG}_a]$

Bilans materiałowy względem H: $[\text{H}] + [\text{HG}_a] + [\text{HG}_b] + [\text{HG}_2] = [\text{H}]_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ lub
 $0,1 + 3[\text{HG}_a] + [\text{HG}_2] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

Bilans materiałowy względem G: $[\text{G}] + [\text{HG}_a] + [\text{HG}_b] + 2[\text{HG}_2] = [\text{G}]_0 = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ lub
 $0,5 + 3[\text{HG}_a] + 2[\text{HG}_2] = 2 \text{ mol dm}^{-3}$.

Rozwiązując układ dwóch równań, otrzymujemy: $[\text{HG}_a] = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{HG}_2] = 0,6 \text{ mol dm}^{-3}$, stąd
 $[\text{HG}_b] = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$.

$$K_a = \frac{[\text{HG}_a]}{[\text{H}][\text{G}]} = \frac{0.1}{0.1 \cdot 0.5} = 2$$

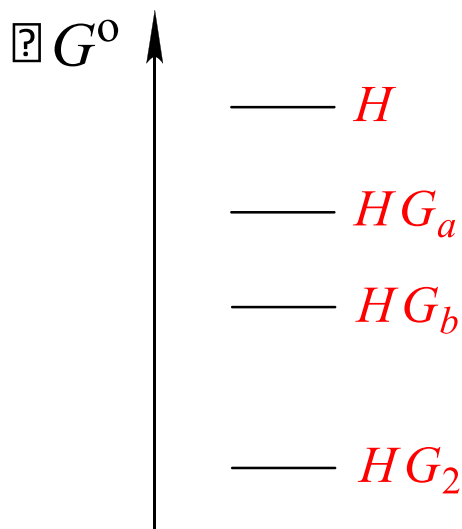
$$\beta = \frac{[\text{HG}_2]}{[\text{HG}_a][\text{G}]K_b} = \frac{0.6}{0.1 \cdot 0.5 \cdot 4} = 3$$

$$[\text{HG}_a] = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{HG}_b] = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{HG}_2] = 0,6 \text{ mol dm}^{-3}$$

2.2.



2.3. 1) $[HG_2] = [HG_a] + [HG_b] = 3[HG_a]$

$$\frac{[HG_2]}{[HG_a][G]} = \beta K_b = 12, \quad \frac{3}{[G]} = 12, \quad [G] = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$$

2) Bilans materiałowy względem H: $[H] + 3[HG_a] + [HG_2] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$
 $[H] + 6[HG_a] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$
 $[H] + 12[H][G] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$
 $[H] = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$.

3) $[HG_a] = K_a[H][G] = 0,125 \text{ mol dm}^{-3}$.
 $[HG_2] = 3[HG_a] = 0,375 \text{ mol dm}^{-3}$.

4) Bilans materiałowy względem G: $[G]_0 = [G] + 3[HG_a] + 2[HG_2] = 1,375 \text{ mol dm}^{-3}$

$$n_0(G) = 1,375 \text{ mol}$$

2.4. a) Przypadek $\beta = 0$

W tym przypadku HG_2 nie powstaje.

Bilans materiałowy względem H: $[H] + [HG_a] + [HG_b] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, lub
 $[H] + 3[HG_a] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

Bilans materiałowy względem G: $[G] + [HG_a] + [HG_b] = 2 \text{ mol dm}^{-3}$, lub
 $[G] + 3[HG_a] = 2 \text{ mol dm}^{-3}$

Stała równowagi: $K_a = \frac{[HG_a]}{[H][G]} = 2$

Rozwiązując układ trzech równań otrzymujemy:

$$\begin{array}{lll} [H] = 0,129 \text{ mol dm}^{-3} & [G] = 1,129 \text{ mol dm}^{-3} & [HG_a] = 0,290 \text{ mol dm}^{-3} \\ [HG_b] = 0,580 \text{ mol dm}^{-3} & [HG_2] = 0 & \end{array}$$

b) Przypadek $\beta \rightarrow \infty$

W tym przypadku tworzenie HG_2 jest praktycznie nieodwracalne, zatem w roztworze istnieje tylko HG_2 .



ZADANIE 4.

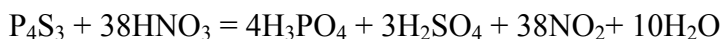
1. Osadem X_2 powstającym po dodaniu chlorku baru w kwaśnym środowisku jest siarczan baru BaSO_4 .

Osad X_3 powstający po dodaniu siarczynu srebra to chlorek srebra AgCl

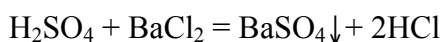
Żółtym osadem X_4 powstającym po dodaniu zasady może być tlenek rtęci HgO lub fosforan srebra Ag_3PO_4 . Stosunek mas molowych $\text{X}_4 : \text{X}_2$ wynosi 0,931 dla $\text{HgO} : \text{BaSO}_4$, co nie spełnia warunków zadania oraz 1,798 dla $\text{Ag}_3\text{PO}_4 : \text{BaSO}_4$, co po pomnożeniu przez $4/3$ prowadzi do wartości 2,4. Tak więc stosunek molowy wynosi $4\text{Ag}_3\text{PO}_4 : 3\text{BaSO}_4$, co odpowiada $\text{P} : \text{S} = 4:3$, czyli wzór związku X_1 to P_4S_3 .

2. Wydzielający się gaz ma masę molową $1,586 \times 29 = 46 \text{ g/mol}$, a zatem jest to NO_2 .

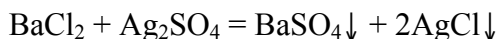
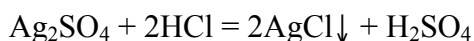
Roztworzenie X_1



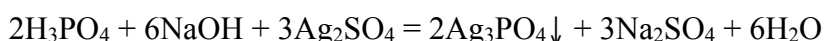
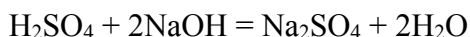
Tworzenie X_2



Tworzenie X_2 i X_3

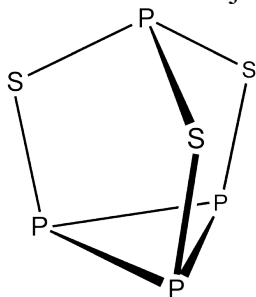


Dodanie NaOH i tworzenie X_4

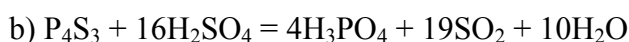
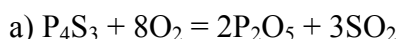


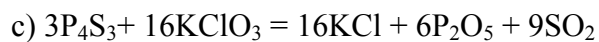
(za prawidłową odpowiedź uznawano również zobojętnianie H_3PO_4 i następującą później reakcję z Ag_2SO_4)

3. Siarczek fosforu P_4S_3 jest klatką molekularną:



4.

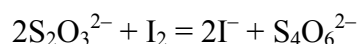
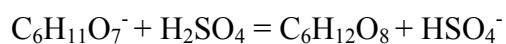
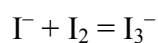
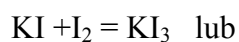
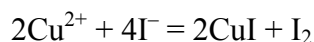




ZADANIE 5.



1.2.



1.3. Całkowita ilość miedzi(II) wynosi $50,00 \text{ cm}^3 \times 0,04000 \text{ mol dm}^{-3} = 2,0000 \text{ mmol}$.

Nadmiar jodu odmiareczkowano tiosiarczanem sodu: $11,87 \text{ cm}^3 \times 0,05078 \text{ mol dm}^{-3} = 0,6028 \text{ mmol}$.

Do utleniania cukrów potrzebne było $2,0000 - 0,6028 \text{ mmol} = 1,3972 \text{ mmol}$ miedzi(II)

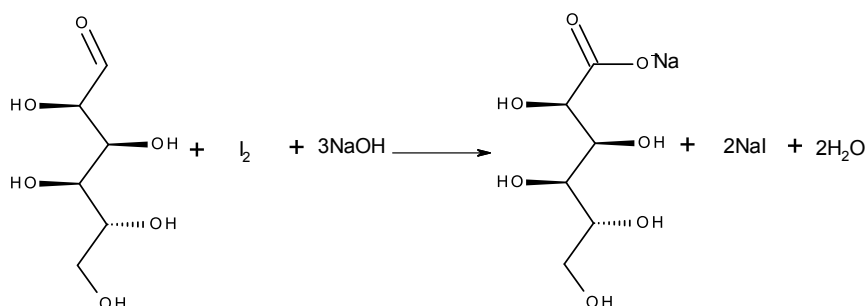
$$v(\text{cukry}) = v(Cu^{2+})/2 = 0,6986 \text{ mmol w } 10,00 \text{ cm}^3$$

$$c(\text{cukry}) = 0,6986 \text{ mmol}/10,00 \text{ cm}^3 = 0,06986 \text{ mol dm}^{-3}$$

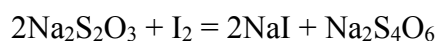
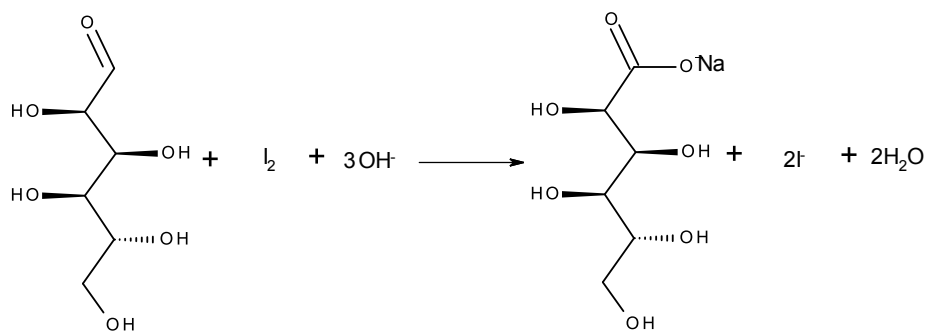
$$\text{masa} = 180,16 \text{ g/mol} \times 0,06986 \text{ mol dm}^{-3} = 12,6 \text{ g/dm}^3$$



Tylko glukoza ulega utlenieniu jodem:



lub



1.5.

$$\text{Całkowita ilość } \nu(\text{I}_2) = 3\nu(\text{IO}_3^-) = 3 \times 0,01502 \text{ mol dm}^{-3} \times 10 \text{ cm}^3 = 0,4506 \text{ mmol}$$

$$\nu(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 23,43 \text{ cm}^3 \times 0,01089 \text{ mol dm}^{-3} = 0,2552 \text{ mmol}$$

$$\nu(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})/2 = \nu(\text{I}_2) = 0,1276 \text{ mmol}$$

$$0,4506 \text{ mmol} - 0,1276 \text{ mmol} = 0,3230 \text{ mmol jodu zużyto na utlenianie glukozy}$$

$$c(\text{glukozy}) = 0,3230 \text{ mmol}/10,00 \text{ cm}^3 = 0,03230 \text{ mol dm}^{-3}$$

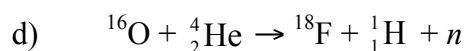
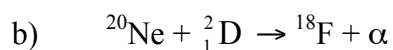
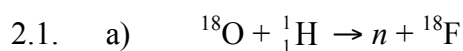
$$\text{masa glukozy} = 180,16 \text{ g/mol} \times 0,03230 \text{ mol dm}^{-3} = 5,82 \text{ g/dm}^3$$

$$\text{masa fruktozy} = 12,6 - 5,82 = 6,78 \text{ g/dm}^3$$

1.6.

$$0,2 \text{ dm}^3 \times 5,82 \text{ g/dm}^3 = 1,16 \text{ g trawionych węglowodanów, co oznacza 0,1 BEU}$$

$$\text{lub } 0,2 \text{ dm}^3 \times 12,6 \text{ g/dm}^3 = 2,52 \text{ g, co oznacza 0,2 BEU}$$



2.2.

Jądro atomowe	^{11}C	^{20}F	^{17}F	^{14}C
Sposób rozpadu	β^+	β^-	β^+	β^-

2.3. Aktywność promieniotwórcza:

$A = \lambda N$, gdzie N jest liczbą atomów, $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$

Początkowy stosunek aktywności promieniotwórczych:

$$\frac{A_0(^{18}\text{F})}{A_0(^{17}\text{F})} = \frac{\lambda(^{18}\text{F})}{\lambda(^{17}\text{F})} \cdot \frac{\eta(^{18}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{F})}{\eta(^{16}\text{O} \rightarrow ^{17}\text{F})} \cdot \frac{\chi(\text{H}_2^{18}\text{O})}{\chi(\text{H}_2^{16}\text{O})} = \frac{65/60}{109.7} \cdot 144.7 \cdot \frac{\chi(\text{H}_2^{18}\text{O})}{\chi(\text{H}_2^{16}\text{O})} = 1.43 \frac{\chi(\text{H}_2^{18}\text{O})}{\chi(\text{H}_2^{16}\text{O})}$$

Po 5 minutach stosunek ten uległ zmianie z powodu rozpadu radioaktywnych izotopów fluoru:

$$\frac{A_{300}(^{18}\text{F})}{A_{300}(^{17}\text{F})} = \frac{A_0(^{18}\text{F}) \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2}{109.7} \cdot 5\right)}{A_0(^{17}\text{F}) \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2}{65} \cdot 300\right)} = 23.75 \cdot \frac{A_0(^{18}\text{F})}{A_0(^{17}\text{F})} = 33.94 \cdot \frac{\chi(\text{H}_2^{18}\text{O})}{\chi(\text{H}_2^{16}\text{O})} = 10^5$$

$$\frac{\chi(\text{H}_2^{18}\text{O})}{\chi(\text{H}_2^{16}\text{O})} = 2947$$

Ułamek masowy H_2^{18}O wynosi:

$$\omega(\text{H}_2^{18}\text{O}) = \frac{2947 \cdot 20}{2947 \cdot 20 + 18} = 0.9997$$

$$\omega(\text{H}_2^{18}\text{O}) = 0.9997 = 99.97\%.$$

2.4. W trakcie syntezy aktywność promieniotwórcza maleje:

$$A_{3.5} = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2}{109.7} \cdot 3.5\right) = 586.9 \text{ MBq}$$

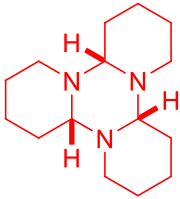
$$\eta = 528.2 / 586.9 = 0.900 = 90.0\%$$

2.5. Aktywność promieniotwórcza maleje z powodu rozpadu radioaktywnego i z powodu działania układu wydalniczego (np. nerek). Zatem proces wydalania może być traktowany jako dwie konkurencyjne reakcje pierwszego rzędu. Po upływie 1 godziny aktywność promieniotwórcza wynosi:

$$A_{60} = A_0 \exp\left(-(\lambda_1 + \lambda_2)t\right) = 450 \cdot \exp\left(-\left(\frac{\ln 2}{109.7} + \frac{\ln 2}{120}\right) \cdot 600\right) = 0.32 \text{ MBq}$$

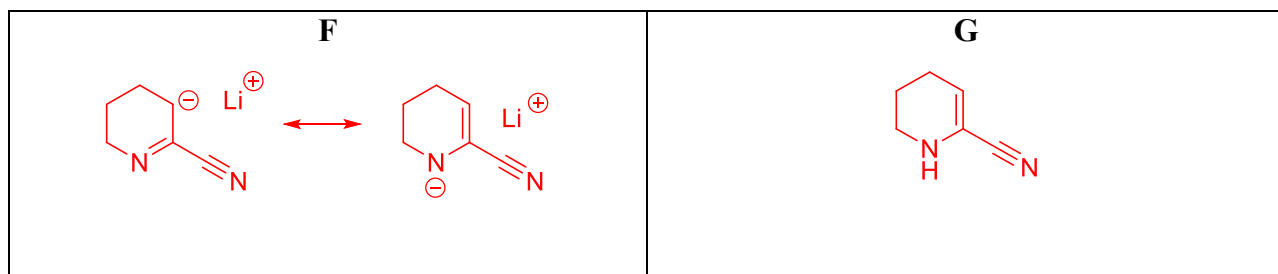
ZADANIE 6.

1.

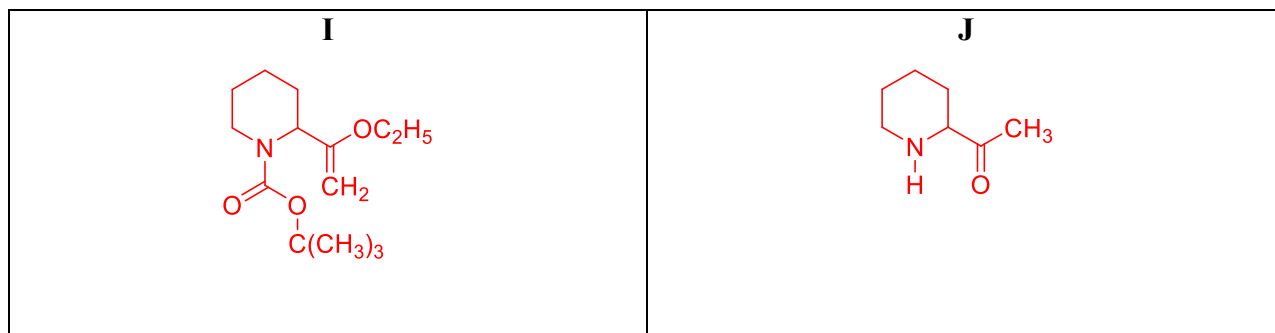
A 	B 	C 
D	E	X

Y 		

2.

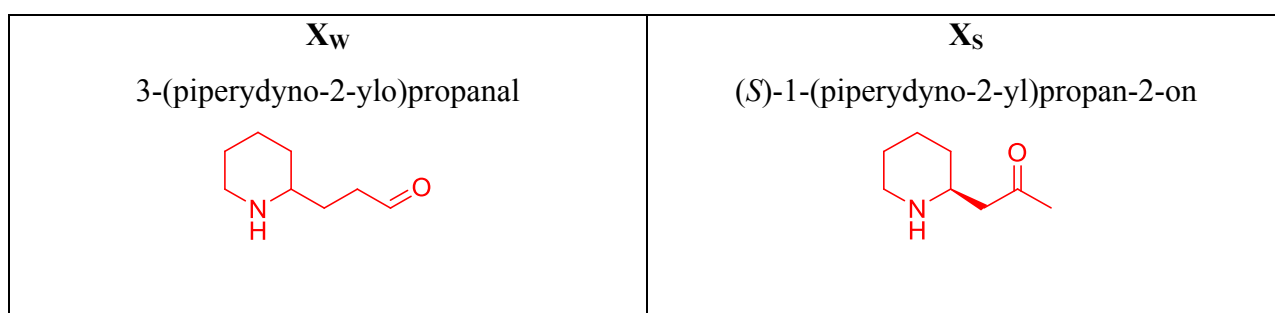


3.

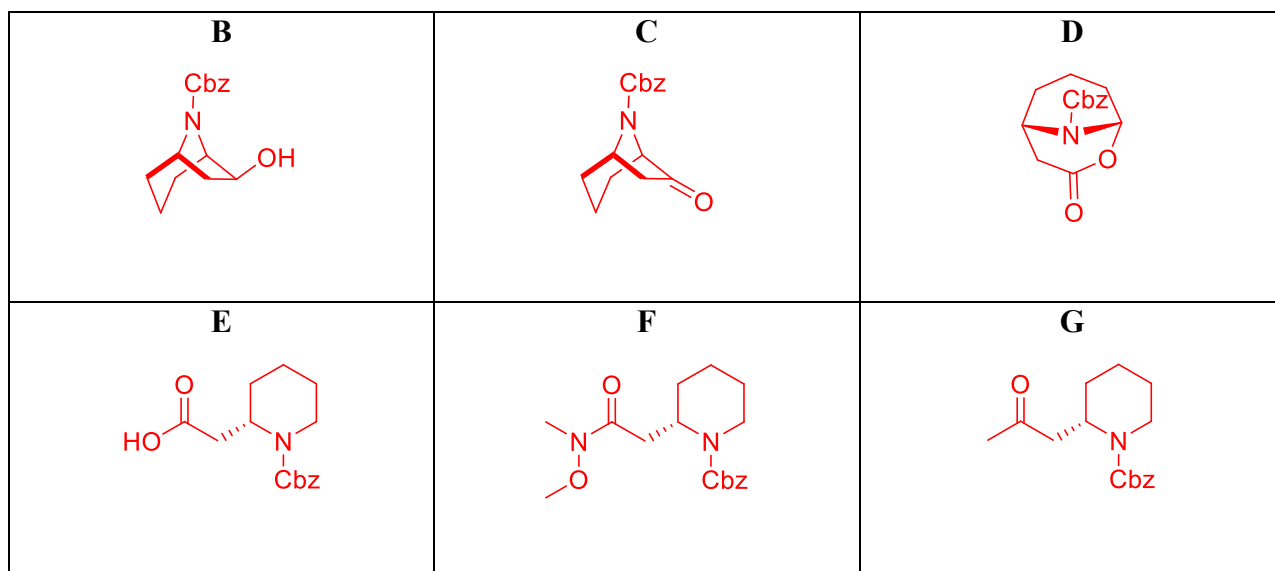


ZADANIE 7

1.

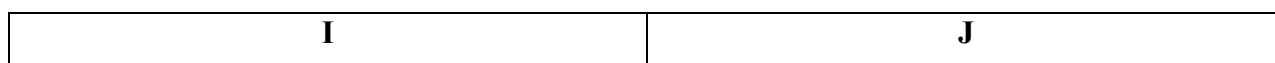


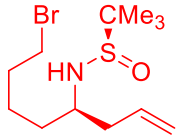
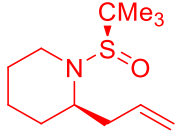
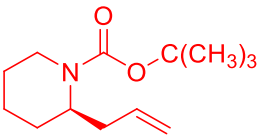
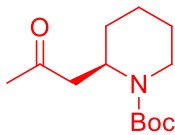
2.



3. Liczba możliwych stereoizomerów **A** = 4

4. Write down the structural formulae of compounds **I-L** with the stereochemical information.



	
K 	L 

ZADANIE 8.

1a. .

$n(C) > n(O)$ ☒	$n(C) < n(O)$ ☐	$n(C) = n(O)$ ☐	Dane niewystarczające ☐
--	---	---	---

1b. W ramach relacji 1a, dla związku X1 możliwe są trzy warianty: $(n(H) > n(C) > n(O))$, $n(C) > n(H) > n(O)$ oraz $n(C) > n(O) > n(H)$. Dla każdej nierówności można zapisać odpowiednie zależności, zawierające elementy szeregu geometrycznego o ilorazie q , równania wyrażające ułamki masowe węgla i ich pierwiastki.

Nierówność	Wzór	Równanie	Pierwszy pierwiastek (q_1)	Drugi pierwiastek (q_2)
$n(H) > n(C) > n(O)$	$C_{qn}H_{q2n}O_n$	$\frac{12.01qn}{12.01qn + 1.008q^2n + 16.00n} = 0.5453$	2,00	7,93
$n(C) > n(H) > n(O)$	$C_{q2n}H_{qn}O_n$	$\frac{12.01q^2n}{12.01q^2n + 1.008qn + 16.00n} = 0.5453$	-1,21	1,32
$n(C) > n(O) > n(H)$	$C_{q2n}H_nO_{qn}$	$\frac{12.01q^2n}{12.01q^2n + 1.008n + 16.00qn} = 0.5453$	-0,06	1,66

Tylko jeden z pierwiastków jest liczbą całkowitą dodatnią, zatem wzór empiryczny ma postać C_2H_4O .

1c. Ponieważ (1) i (2) to równania reakcji, wzór **X** można zapisać jako: $C_{2n}H_{4n}O_n + 2H - 1O = C_{2n}H_{4n+2}O_{n-1}$. Na podstawie znanego ułamka masowego wodoru tworzymy równanie.

$$\frac{1.008(4n + 2)}{12.01 \cdot 2n + 1.008(4n + 2) + 16.00(n - 1)} = 0.1194,$$

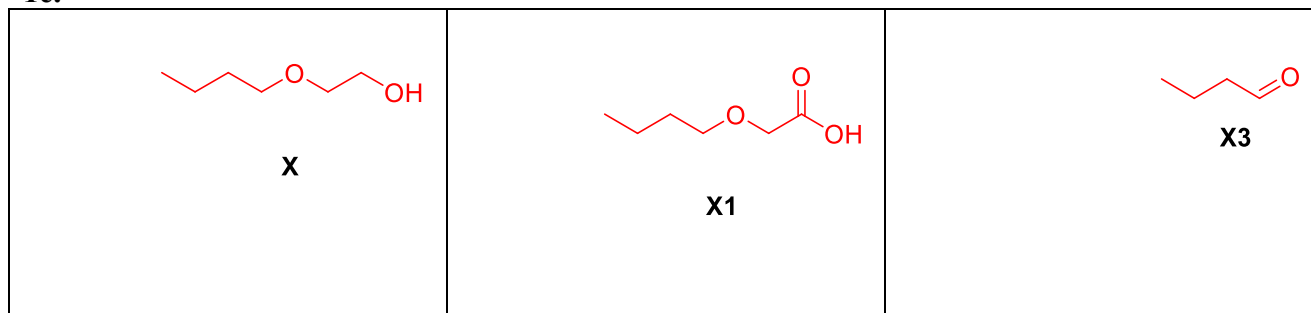
z którego wynika $n = 3$. Zatem wzór sumaryczny **X** to $C_6H_{14}O_2$.

1d. **X2** powstaje z **X** złożonego z trzech pierwiastków (C, H, O) na drodze reakcji katalizowanej przez monooksygenazę:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{100 - 51.56 - 9.74}{12} : \frac{9.74}{1.008} : \frac{51.56}{16.00} = 1 : 3 : 1.$$

Ze względu na to, że liczba atomów wodoru musi być liczbą parzystą, wzór sumaryczny **X2** ma postać $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Inne warianty, odpowiadające większym parzystym liczbom atomu wodoru, nie są prawidłowe. Jedyną trwałą substancją o powyższym wzorze sumarycznym jest glikol etylenowy $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

1e.



2. Prawidłowy wykres – nr 1. (Połowę punktów przyznawano za wybranie wykresu nr 5.)

3.

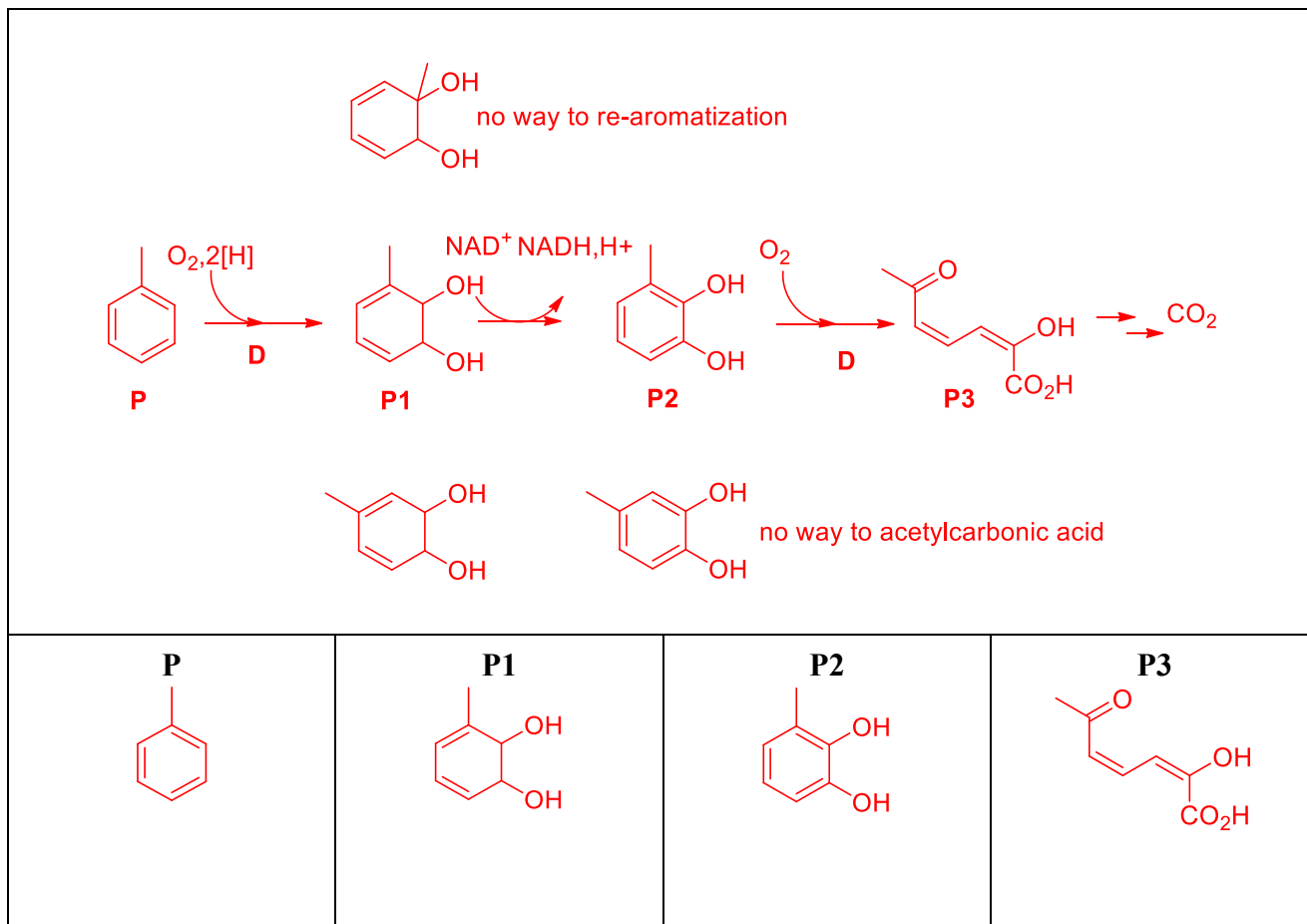
Cząsteczka dioksygenazy oddziałuje z dwoma atomu tlenu znajdującymi się w substracie w położeniach wicynalnych, na drodze reorganizacji wiązań chemicznych. Empiryczny wzór węglowodoru **P** ma postać C_7H_8 .

$$(\text{C} : \text{H} = \frac{91.25}{12.01} : \frac{100 - 91.25}{1.008} = 7 : 8). \text{ Zatem jest to toluen.}$$

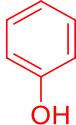
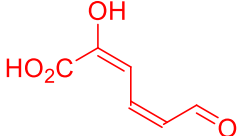
Masa molowa równoważnika **P3** zawierającego grupę(-y) kwasową(-e) wynosi $\frac{100}{6.41 \cdot 0.100} = 156$ g/mol.

Dwa etapy z udziałem dioksygenazy sugerują skład $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$.

P3 musi być kwasem monokarboksylowym, jeśli ma zawierać siedem atomów węgla. Fragmenty zawierające grupę $\text{CH}_3\text{CO}-$ (lub grupę $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$, ulegającą dalszej przemianie do $\text{CH}_3\text{CO}-$) są zaangażowane w reakcję jodoformową. Sugeruje to rozszczepienie benzenowego fragmentu cząsteczki w drugim etapie z udziałem oksygenazy, przebiegające na atomie węgla połączonym z grupą metylową.



4.

Y1 ClO_3^-	Y2 ClO_2^-	Y3 Cl^-
Y4 O_2	T1 	T2 

ROZWIĄZANIA ZADAŃ LABORATORYJNYCH

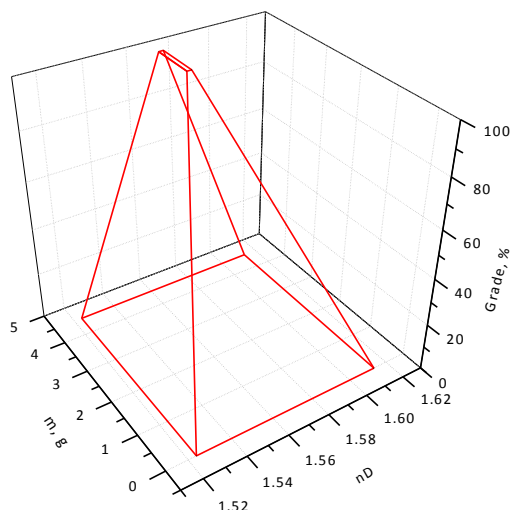
ZADANIE LABORATORYJNE 1

Q1.

B T1

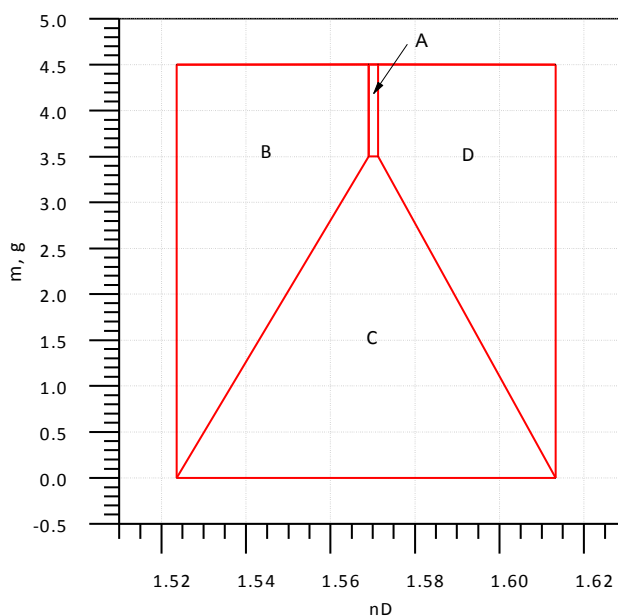
A T2

Q2. Wyniki syntezy oceniane były na podstawie zmierzonych przez organizatorów dwóch wartości: masy produktu (m , g) i jego współczynnika załamania światła (n_D) (rys. 1).



Rys. 1. Trójwymiarowy diagram oceniania wyników syntezy

Rzut tego diagramu na płaszczyznę m - n_D , ze wskazaniem odpowiednich obszarów (A-D) pokazany jest na rys. 2. Wynik z obszaru A oznaczał przyznanie 100% punktów, z obszaru B: $2202,643 \times n_D - 3355,95$ % punktów, z obszaru C – $28,57143 \times m$ % i z obszaru D: $-2380,95 \times n_D + 3841,1905$ % punktów.



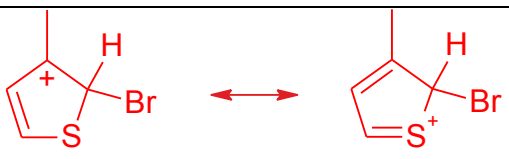
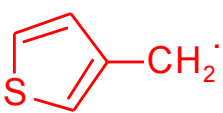
Rys 2. Rzut diagramu z rys. 1 na płaszczyznę masa - n_D .

Maksymalną ocenę za zmierzony współczynnik załamania przyznawano, jeśli wynik zawodnika różnił się od wyznaczonego przez organizatorów o mniej niż 0,4%. W przypadku wyniku ważenia produktu różnica ta nie mogła być większa niż 0,02 %.

Q3.

Otrzymany produkt	Otrzymany katalizator
	HClO_4

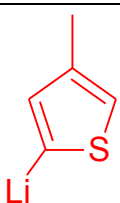
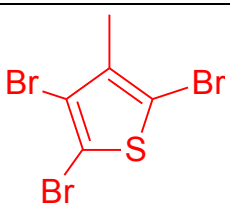
Q4.

T1	T2
	

Q5.

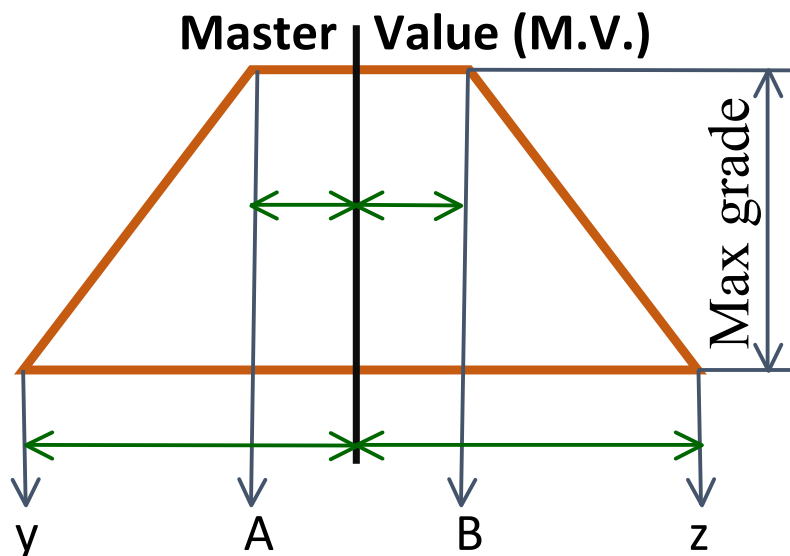
ZnBr ₂	T1
Nadtlenek dibenzoilu	T2
LiBr w AcOH	T1
Światło widzialne lub UV	T2

Q6.

T3	T4
	

ZADANIE LABORATORYJNE 2

A-C. Maksymalną liczbę punktów przyznawano za wyniki miareczkowań mieszczące się w przyjętym przez organizatorów zakresie tolerancji, oznaczającym uzyskanie wartości prawidłowej (wzorcowej) (ang. *Master Value* na wykresie), oznaczonej w poniższych zależnościach skrótem M.V. Wyniki odbiegające od tego zakresu oceniano na podstawie następującego diagramu:



opisanego ilościowo za pomocą ogólnych zależności:

Jeśli $A < \text{wynik} < B$: ocena = ocena maksymalna

Dla wyniku $< y$ lub wyniku $> z$: ocena = 0

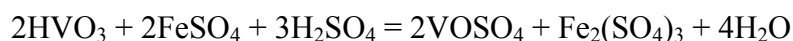
Jeśli $y < \text{wynik} < A$, ocena = ocena maksymalna $\times \frac{\text{wynik} - y}{A - y}$

Jeśli $B < \text{wynik} < z$, ocena = ocena maksymalna $\times \frac{z - \text{wynik}}{z - B}$

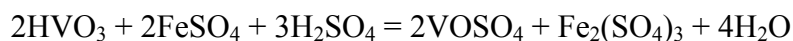
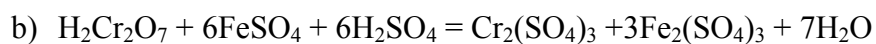
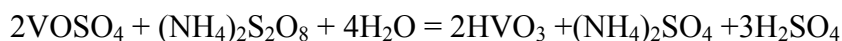
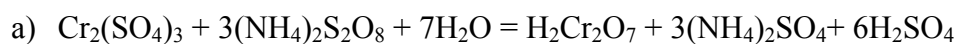
Dla części B i C zadania odpowiednie parametry powyższych zależności zestawione są w poniższej Tabeli.

Parametr	Część B	Część C
A	M.V.-2,5%	M.V.-3,5%
B	M.V.+2,5%	M.V.+3,5%
y	M.V.-7,5%	M.V.-10%
z	M.V.+7,5%	M.V.+10%

D. Q3



Q4.



Q5.

Wanad:

$$C(\text{VO}^{2+}) = \frac{V_1(\text{Fe}^{2+}) \cdot C(\text{Fe}^{2+}) \cdot 1000}{1000 \cdot V_{a,1}}, \text{ mol dm}^{-3}$$

$$m(V) = 0,1 \cdot C(\text{VO}^{2+}) \cdot M(V) \cdot 1000, \text{ mg}$$

Chrom:

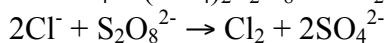
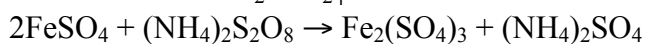
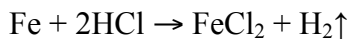
$$n(\text{Fe}^{2+} \text{ on } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{V_2(\text{Fe}^{2+}) \cdot C(\text{Fe}^{2+})}{1000} - 2 \cdot \frac{V_1(\text{Fe}^{2+}) \cdot C(\text{Fe}^{2+})}{1000} \cdot \frac{10}{100} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{1}{6} n(\text{Fe}^{2+} \text{ on } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}), \text{ mol dm}^{-3}$$

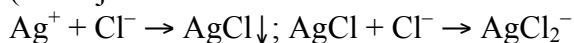
$$C(\text{Cr}^{3+}) = 2 \cdot \frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot 100}{10} \cdot \frac{1000}{100}, \text{ mol dm}^{-3}$$

$$m(\text{Cr}) = 0,1 \cdot C(\text{Cr}^{3+}) \cdot M(\text{Cr}) \cdot 1000, \text{ mg}$$

Q6.



(zmniejszenie ilości nadsiarczuanu amonu w wyniku reakcji z nadmiarem żelaza(II) ze stali)



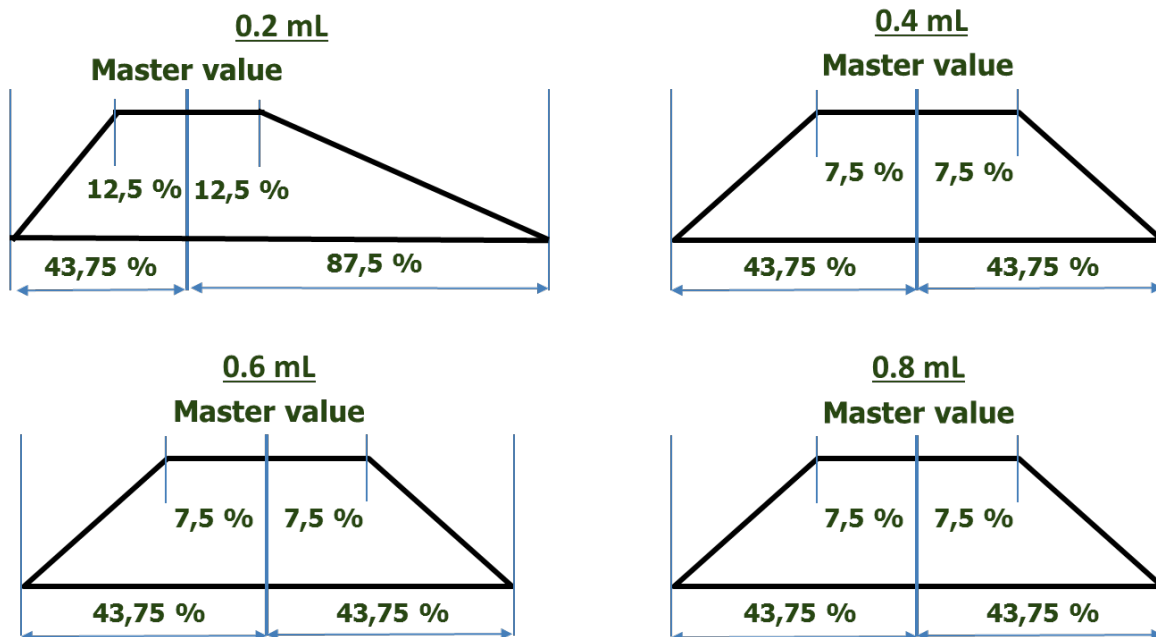
(reakcja między katalizatorem i jonami chlorkowymi)

ZADANIE LABORATORYJNE 3.

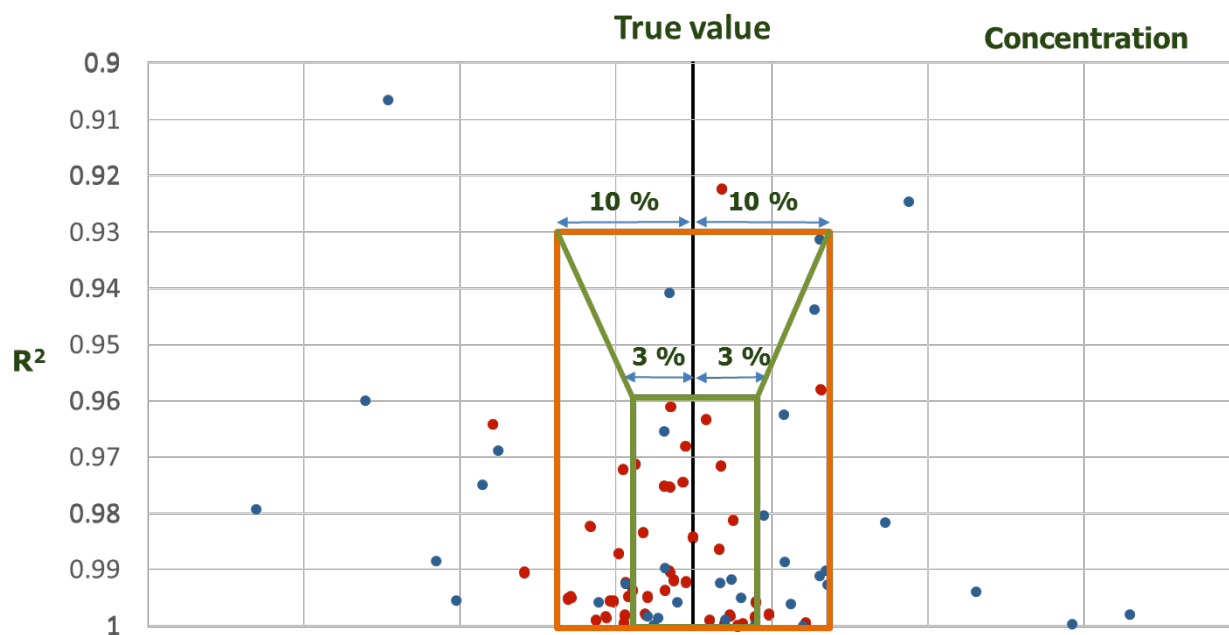
Q1.

#	Długość fali, nm	Tak lub Nie i kierunek zmian
1	420	Tak ↑
2	480	Nie
3	520	Tak ↓
4	580	Nie
5	610	Tak ↑

B. Wyniki zawodników oceniano na podstawie kryteriów zilustrowanych odpowiednimi diagramami, na których **Master value** oznacza wynik prawidłowy, z zaznaczeniem zakresu wyników odpowiadającego maksymalnej liczbie punktów.



C. Sposób oceniania, wynikający z otrzymanego przed zawodami - przez różne kontrolne grupy eksperymentatorów - rozkładu wyników, pokazuje poniższy diagram, na którym wartość R^2 oznacza współczynnik determinacji (kwadrat współczynnika korelacji) dla przewidywanej liniowej zależności. Oceniane wartości stężenia w roztworze kontrolnym i współczynnik determinacji były niezależnie wyznaczane przez organizatorów. Wzorcowa wartość stężenia (*Master value*) wynosiła w tym przypadku $890,1 \text{ mg/dm}^3$.



Wyznaczony rząd reakcji (równy 1) oceniano na podstawie poniższego diagramu:

Master value

